# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

98. BAND

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

ACHTUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 294 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1936

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

# Inhalt.

## Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 30. November 1935.


Seite

**L. Vegard,** Die Kristallstruktur von festem Sauerstoff. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1935) . . . . . 1

**Wilhelm Kronjäger,** Dispersion von Luft, Krypton und Xenon im kurzwelligen Ultraviolett. (Eingegangen am 19. Oktober 1935) . . . . . 17

**Karl Christ,** Nachweis von Raumladungen und Ionisierungsvorgängen in Öl mittels einer Strömungsanordnung. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1935) . . . . . 23

**N. Zelljakoff, A. Stefanowsky** und **J. Hurgin,** Berechnung der Intensität der Interferenzlinien auf den Röntgenogrammen von Debye. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1935) . . . . . 66

**W. O. Schumann,** Über den Einfluß der Anlagerung auf Feldverteilung und Leitfähigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. September 1935) 72

**Johannes Zirkler,** Über die Verteilung des Th C'' in Thallium-Salzlösungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1935) . . . . . 75

**E. Brüche.** Das elektronenoptische Strukturbild und seine Aussagen über die Emissionsverhältnisse bei Barium-Nickel-Kathoden. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1935) . . . . . 77

**A. Wenderowitsch** und **R. Drisina,** Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in NaCl-Kristallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935) . . . . . 108

**A. Goetz, O. Stierstadt** und **A. B. Focke,** Kristalline Eigenschaften und magnetische Anisotropien von destilliertem Wismut. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1935) . . . . . 118

**B. Grundström,** Über das Absorptionsspektrum des Kupferhydrids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1935) . . . . . 128

**J. A. M. van Liempt** und **J. A. de Vriend,** Die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1935) 133

**E. Hiedemann** und **K. H. Hoesch,** Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. III. Zur spannungsoptischen Analyse der elastischen Schwingungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935) . . . . . 141

## Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Dezember 1935.

Seite

**V. Fock,** Zur Theorie des Wasserstoffatoms. (Eingegangen am 5. August 1935) 145

**K. H. R. Weber,** Beiträge zur Analyse des Vorganges der technischen Magnetisierung. I. Teil: Experimente zur Weissschen Theorie der technischen Magnetisierungskurve. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1935) . . . . . 155

**H. Beutler, A. Deubner** und **H.-O. Jünger,** Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. II. Die Einordnung des Zustandes $D$ ins Termschema des Wasserstoffs, nach Aufnahmen an $H_2$ und $D_2$. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1935) . . . . . 181

**Felix Durau** und **Alfred Horn,** Über die Adsorption von Gasen an jungfräulichen Salzoberflächen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1935) . . . . . 198

**W. Molthan,** Zum Problem der Energieabgabe positiver Ionen an Sonden im Plasma von Gasentladungen. (Mitteilung aus dem Siemens-Röhren-Werk zu Berlin-Siemensstadt.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1935) . . . . . 227

**H. Schüler** und **Th. Schmidt,** Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}Hg$-Kerns. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Institut für Sonnenphysik, Potsdam.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1935) . . . . . 239

**Gerhard Schumann,** „Optimale" Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe in Kristallphosphoren. (Eingegangen am 1. November 1935) . . . . . 252

**M. M. Sen Gupta, H. B. Mohanti** und **S. Sharan,** Untersuchung der Änderung des Wechselstromwiderstandes von Nickel im longitudinalen Magnetfelde. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1935) . . . . . 262

**Werner Bär,** Die Funkenspannung der elektrolytischen Ventilwirkung. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1935) . . . . . 267

**Martin Eichler,** Reißverfestigung an Glasstäben. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. November 1935) . . . . . 280

**B. O. Grönblom,** Über singuläre Magnetpole. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 283

**A. Wehnelt** und **W. Schilling,** Elektronenmikroskopische Untersuchung des Elektronenaustritts aus kalten Metallen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 286

**A. Schwegler,** Bemerkung zu einem Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. (Eingegangen am 17. November 1935) . . . . . 288

## Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 23. Dezember 1935.

Seite

**M. Kornetzki,** Über die Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion und des Weissschen Faktors von der Temperatur und der Gitterkonstante. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1935) . . . . . 289

**W. Franz,** Rayleighsche Streuung harter Strahlung an schweren Atomen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1935) . . . . . 314

**H. Mahl,** Elektronenoptische Abbildungen von emittierenden Drähten. (Vorläufige Mitteilung.) (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935) . . . . . 321

**K. Prosad, D. K. Bhattacharya** und **L. M. Chatterjee,** Untersuchungen einiger optischer und elektrischer Eigenschaften von Didymglas. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1935) . . . . . 324

**Kessar D. Alexopoulos,** Über die Frage der Emission von $\gamma$-Quanten bei der Zertrümmerung des Lithiums durch schnelle Protonen. (Eingegangen am 5. November 1935) . . . . . 336

**H. Verleger,** Das Rotationsschwingungsspektrum der Methylhalogenide im photographischen Ultrarot bei 1,11 $\mu$. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935) . . . . . 342

**K. W. Meißner,** Zum Bogenspektrum des Rubidiums. (Eingegangen am 31. Oktober 1935) . . . . . 353

**A. Recknagel,** Zusammenhang der Emissionskonstanten von Einkristallen und von vielkristallinem Material. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1935) . . . . . 355

**B. Timm** und **R. Mecke,** Quantitative Absorptionsmessungen an den CH-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasserstoffe. I. Die Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1935) . . . . . 363

**E. Orowan,** Zur Kristallplastizität. V. Vervollständigung der Gleitgeschwindigkeitsformel. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. November 1935) . . 382

**L. D. Mahajan,** Der Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. Teil II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1935) 388

**Lj. Šplait,** Einige Bemerkungen zum Staubeffekt von Mitra. (Eingegangen am 27. November 1935) . . . . . 396

**W. Rogowski,** Über Elektronenanlagerung und Ionenbildung bei Gasen. (Eingegangen am 1. November 1935) . . . . . 399

**V. Njegovan,** Bemerkung über die Eigenschaften des „Gasnebels". (Eingegangen am 29. November 1935) . . . . . 415

Bemerkung der Redaktion . . . . . 416

## Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 5. Januar 1936.

Seite

**Paul Gombás**, Eine statistische Störungstheorie. II. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie mit Austausch. (Eingegangen am 7. November 1935) . . . . . 417

**H. Schüler** und **Th. Schmidt**, Bemerkungen zu den elektrischen Quadrupolmomenten einiger Atomkerne und dem magnetischen Moment des Protons. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Institut für Sonnenphysik, Potsdam.) (Eingegangen am 7. November 1935) . . . . . 430

**A. Budó**, Die Rotationskonstanten $B$, $D$ und $Y$ der $^3\Pi$-Terme von TiO, $C_2$, CO, PH, AlH, NH. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) (Eingegangen am 12. November 1935) . . . . . 437

**Bengt Edlén**, Über die Bogenspektren von Fluor und Kalium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1935) . . . . . 445

**M. Straumanis** und **A. Ievinš**, Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1935) . . . . . 461

**A. Güntherschulze** und **H. J. Hesse**, Weitere Untersuchungen über den Koronarotationseffekt. (Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1935) . . . . . 476

**Karl Papello**, Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effektes. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1935) . . . . . 490

**Gerhard Seumel**, Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1935) . . . . . 496

**Georg Ungar**, Mathematische Darstellung von photographischen Schwärzungskurven auf Grund der Koagulationstheorie des latenten Bildes und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Böse-Einsteinschen Statistik. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1935) . . . . . 517

**Hans Awender**, **Alfred Thoma** und **David M. Tombs**, Berichtigung zu der Arbeit „Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I.“ (Eingegangen am 6. Dezember 1935) . . . . . 534

**H. Castelliz**, Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften“. (Eingegangen am 4. Dezember 1935) 536

---

## Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 15. Januar 1936.

**Hans Lues**, Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 537

**K. E. Mann**, Suszeptibilitätsmessungen an Sauerstoff und Edelgasen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 548

Seite

**G. Gerlоff** und **E. Löwe,** Eine eisenfreie Spule zur Erzeugung langdauernder starker Magnetfelder. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 559

**Bengt Edlén,** Zur Analyse von $3d-4f$ in C II, N III und N II. Interkombinationen in C II und N III. (Eingegangen am 1. Dezember 1935) . . . . . 561

**H. Petersen,** Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. III. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1935) . . . . . 569

**K. Basu,** Vergleich der theoretischen und experimentell gefundenen Verschiebung der Komponente $H_\gamma\,\pi\,18$ im Stark-Effekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. September 1935) . . . . . 576

**A. v. Hippel,** Elektrolyse, Dendritenwachstum und Durchschlag in den Alkalihalogenidkristallen. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1935) . . . . . 580

**E. Buch Andersen,** Eine empfindliche Zählrohranordnung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1935) . . . . . 597

**Gerhard Schumann,** Einfluß von Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1935) . . . . . 605

**W. S. Messkin** und **B. E. Somin,** Experimentelle Nachprüfung der Akulovschen Theorie der Koerzitivkraft. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1935) . . . . . 610

**Hans Kopfermann** und **Ebbe Rasmussen,** Über die Hyperfeinstruktur einiger Vanadiummultiplette. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1935) . . . . . 624

**Th. Neugebauer,** Berechnung der Konstanten des Methanmoleküls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1935) . . . . . 638

---

## Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 3. Februar 1936.

**Kotarô Honda** und **Tamotsu Nishina,** Über die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935) . . . . . 657

**W. Fucks,** Zur Theorie der Zündspannungssenkung einer bestrahlten Funkenstrecke. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1935) . . . 666

**B. Trumpy,** Polarisation der Raman-Strahlung und Konstitution der Moleküle. II. (Mitteilung aus dem Geophysikalischen Institut Bergen.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1935) . . . . . 672

**H. Kurzke,** Zur Frage der Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt der Metalle. (Eingegangen am 21. Dezember 1935) . . . . . 684

**M. S. Joglekar** und **V. N. Thatte,** Raman-Spektren organischer Borate. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1935) . . . . . 692

**J. Engl** und **J. Fölmer,** Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1935) 702

Seite

**P. Jordan,** Über die Wechselwirkung von Spinorteilchen. (Eingegangen am 22. Dezember 1935) . . . . . 709

**W. Heisenberg** und **H. Euler,** Folgerungen aus der Diracschen Theorie des Positrons. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1935) . . 714

**R. Seeliger** und **K. Sommermeyer,** Zur Theorie der Schlauchentladungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1935) . . . . . 733

**S. M. Mitra,** Eine Bemerkung über die Raman-Spektren der Sulfate bei verschiedener Konzentration. (Eingegangen am 3. November 1935) . . . . 740

**Stefan Rozental,** Über eine Approximation der Fermischen Verteilungsfunktion. (Eingegangen am 6. November 1935) . . . . . 742

**Felix Joachim v. Wisniewski,** Eine Bemerkung zur Theorie des elektromagnetischen Feldes. (Eingegangen am 19. Dezember 1935) . . . . . 746

**D. Schenk,** Elektronenoptische Untersuchungen über die Glühemission von Nickel in Caesiumdampf. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1935) . . . . . 753

**P. Jordan,** Lichtquant und Neutrino. (Eingegangen am 4. Januar 1936) . . 759

**Folke Tyrén,** Wellenlängenbestimmungen der $L$-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1935) . . 768

**Witold Jacyna,** Über die Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes. (JTE.-Inversionspunkte zweiter Ordnung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1935) . . . . . 775

**Johannes Zirkler,** Isotopentrennung beim Thallium durch Valenzwechsel? (Eingegangen am 11. Dezember 1935) . . . . . 790

**R. Minkowski,** Berichtigung zu der Arbeit: „Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im Molekularstrahl" 791

**A. Wenderowitsch** und **R. Drisina,** Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in NaCl-Kristallen" . . 791

Autorenregister . . . . . 792

# Die Kristallstruktur von festem Sauerstoff.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1935.)

Es wurden Röntgendiagramme von $\beta$- und von $\gamma$-Sauerstoff aufgenommen, ausgemessen und gedeutet. Für $\gamma$-$O_2$ ist eine kubische Struktur nach der Raumgruppe $T_h^6$ gefunden. Die Grundzelle enthält im ganzen acht in Paaren angeordnete, rotierende Moleküle. Die Paarenzentren ordnen sich flächenzentriert, und die Struktur läßt sich als dichteste Kugelpackung von Molekülpaaren auffassen. Die Diagramme für $\beta$-$O_2$ lassen sich nicht durch die von McLennan und Wilhelm vorgeschlagene rhombische Zelle — dagegen durch eine rhomboedrische Zelle, die sechs Moleküle enthält — interpretieren.

*§ 1. Plan und Verfahren.* Für festen Sauerstoff kennt man drei Modifikationen: $\alpha$ (stabil unterhalb 24° K), $\beta$ (Stabilitätsbereich 24 bis 44° K) und $\gamma$ (stabil zwischen 44° und dem Schmelzpunkt 54° K). Über die Struktur der Sauerstoffmodifikationen enthalten die früher veröffentlichten Arbeiten nur äußerst wenig.

McLennan und Wilhelm[1]) haben eine Debye-Scherrer-Aufnahme der $\alpha$-Form gemacht. Die beobachtete recht geringe Zahl von Linien haben sie mit Hilfe eines rhombischen Gitters gedeutet. Die Bestimmung ist nicht weiter geführt, und es läßt sich zeigen, daß die von ihnen gefundene Grundzelle nicht richtig sein kann, indem sie mit den Intensitätsverhältnissen der Linien nicht verträglich ist. In Verbindung mit unseren Arbeiten über die Struktur der beiden Stickstoffmodifikationen[2]) und anderer verfestigter Gase, haben wir auch recht mühsame Untersuchungen über die Struktur der Sauerstoffmodifikationen vorgenommen, die sich über mehrere Jahre erstrecken. Die ersten Röntgenaufnahmen von Sauerstoff wurden schon im Jahre 1929 mit derselben Apparatur gemacht, welche bei der Bestimmung von $\alpha$-Stickstoff verwendet wurde[3]). Das kleine Stäbchen, auf dem der feste Sauerstoff kondensiert wurde, war direkt an einem dicken Kupferstab, welcher in den flüssigen Wasserstoff hineinragte, befestigt. Wir hätten demnach erwartet, ein Spektrum der $\alpha$-Form zu erhalten. Die Ausmessung ergab wohl eine recht bedeutsame Ähnlichkeit mit den Angaben von McLennan und Wilhelm, aber auch gewisse Unterschiede.

---

[1]) J. C. McLennan u. J. O. Wilhelm, Phil. Mag. (7) **3**, 383, 1927. — [2]) L. Vegard, Die Kristallstruktur der $\alpha$-Form von festem Stickstoff, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929; L. Vegard, Die Struktur von $\beta$-Stickstoff usw., ebenda **79**, 471, 1932. — [3]) L. Vegard, Report de 6 ième Congrès Intern. du Froid, Buenos Aires 1932, S. 263.

Später aufgenommene Diagramme von $\beta$-Sauerstoff zeigten, daß auch unsere erste Aufnahme der $\beta$-Form angehörte. Die Erklärung dafür ist einfach die, daß der exponierte Teil des kleinen Stäbchens eine Temperatur etwas oberhalb derjenigen des flüssigen Wasserstoffs und etwas höher als $24^0$ K erhalten hatte.

Eines von unseren ersten Sauerstoffdiagrammen ist in Nr. 1 der Fig. 1 gezeigt, Nr. 2 ist eine Aufnahme der $\beta$-Modifikation. Weiter sind von Ruheman[1]) Debye-Scherrer-Diagramme der $\alpha$- und $\beta$-Modifikation aufgenommen. Die beobachteten Linien hat er in bezug auf Lage und Intensität mit denjenigen von Mc Lennan und Wilhelm verglichen, und er versuchte, das Diagramm des $\beta$-Sauerstoffs mit Hilfe der von Mc Lennan und Wilhelm angegebenen rhombischen Grundzelle zu befriedigen.

Für die Strukturbestimmung solcher Modifikationen, welche im Temperaturbereich zwischen etwa 20 bis $70^0$ K beständig sind, bauten wir eine neue Apparatur, welche schon in Verbindung mit der Bestimmung von $\beta$-Stickstoff beschrieben wurde[2]). Mit dieser Apparatur haben wir Röntgendiagramme von $\beta$- und von $\gamma$-Sauerstoff aufgenommen. Einige von diesen Diagrammen sind in der Fig. 1 reproduziert. Der Sauerstoff wurde auf einem Stäbchen kondensiert. Die Dicke des Niederschlags wurde so abgemessen, daß die Linien des Stäbchens mitphotographiert wurden. Wir brauchten abwechselnd Stäbchen aus Kupfer und Silber. Durch die etwas verschiedene Lage der Cu-Ag-Linien konnte man beurteilen, ob Sauerstofflinien durch Metallinien überdeckt waren. Wie wir in früheren Arbeiten erörtert haben, bekommt man bei direkter zentraler Bestrahlung des bedeckten Stäbchens eine Verdoppelung der Linien mit geringer Ablenkung. Die eine Komponente entspricht der gewöhnlichen Reflexion von der Vorderseite des Stäbchens, die zweite Linie — die parasitäre Linie — entspricht einem Strahl, welcher die Rückseite des Stäbchens passiert. Um die richtige Entscheidung zwischen „reellen" und „parasitären" Linien zu treffen, haben wir die folgenden beiden Verfahren benutzt.

1. Man visiert das Präparat schief an, so daß das Röntgenstrahlenbündel nur die eine Seite des Stäbchens trifft. An der einen Seite des Diagramms bekommt man ein normales Spektrum ohne Parasitärlinien. Auf der anderen Hälfte beobachtet man ein schwaches Spektrum, welches in seiner Bildungsweise den Parasitärlinien entspricht.

In der Fig. 1 sind Nr. 1 und 2 Diagramme von $\beta$-Sauerstoff. Nr. 2 ist mit Kupferstäbchen in zentraler Lage, Nr. 1 mit Silberstäbchen in

[1]) Martin Ruhemann, ZS. f. Phys. **76**, 368, 1932. — [2]) L. Vegard, ebenda **79**, 471, 1932.

schiefer Stellung aufgenommen. Man beobachtet, daß im letzten Falle die Doppellinien mit geringer Ablenkung weggefallen sind.

2. Wir haben auch so verfahren, daß wir unter Beibehaltung der zentralen Lage des Stäbchens mit einem Schirm die eine Hälfte des Stäbchens abblendeten. In dieser Weise ist das Diagramm Nr. 4 von $\gamma$-Sauerstoff entstanden, während Nr. 3 ohne Schirm aufgenommen ist.

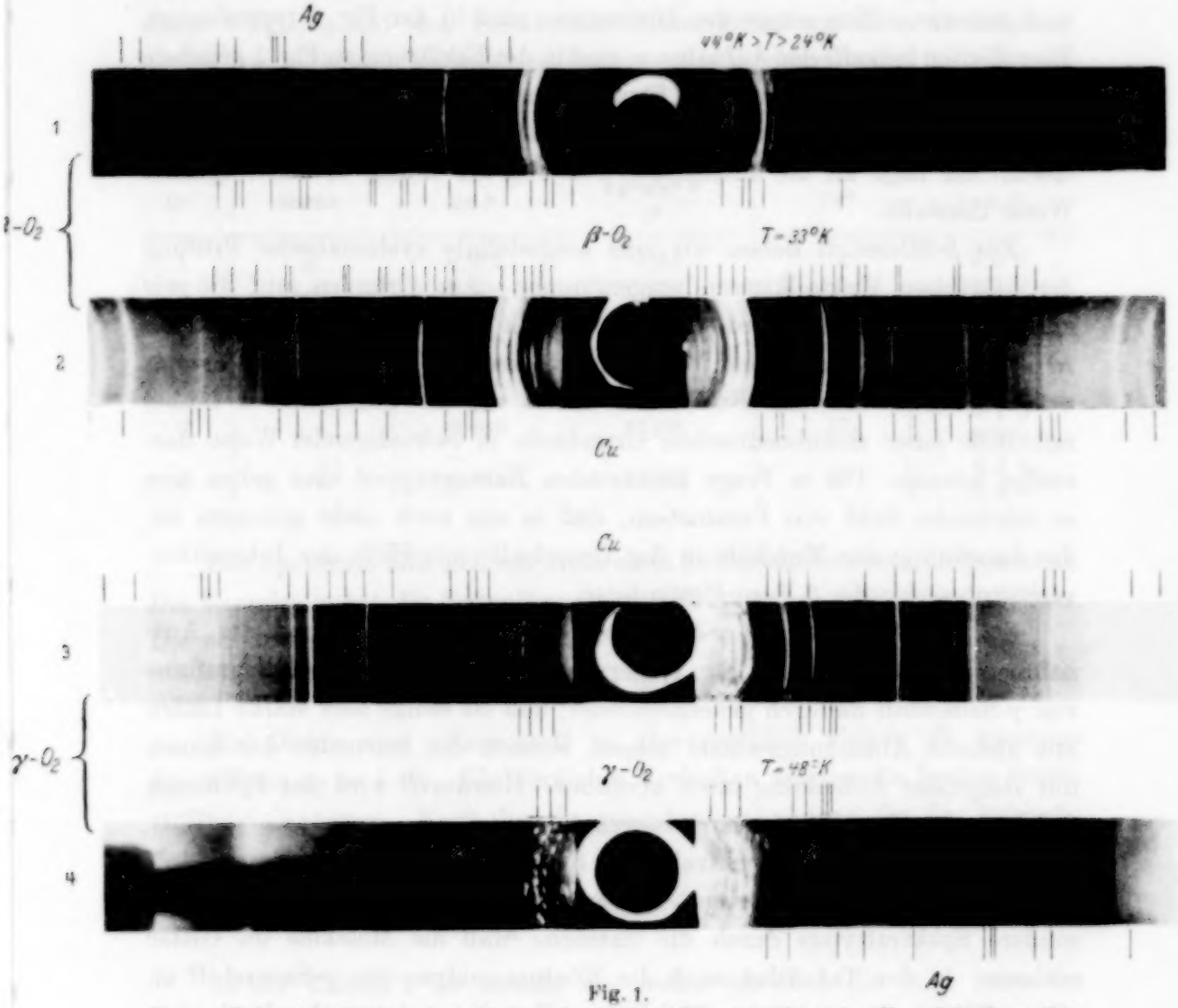



Fig. 1.

Nr. 1. Pulverdiagramm von $\beta$-Sauerstoff. Cu-Strahlung. $\beta$-Filter aus Zn. Schiefgestelltes Silber-Stäbchen. 1929 mit der ersten Röntgenkamera ohne Temperaturregulierung aufgenommen.

Nr. 2. Pulverdiagramm von $\beta$-Sauerstoff, 28. 10. 1932 aufgenommen. Die Temperatur wurde auf etwa 33° K reguliert. Expositionszeit 7 Stunden. Cu-Strahlung, Cu-Stäbchen, kein $\beta$-Filter.

Nr. 3. Pulverdiagramm von $\gamma$-Sauerstoff, 10. 2. 1933 aufgenommen. Temperatur auf etwa 48° K reguliert. Expositionszeit 6,5 Stunden. Cu-Strahlung, Cu-Stäbchen, kein $\beta$-Filter.

Nr. 4. Pulverdiagramm von $\gamma$-Sauerstoff, 31. 3. 1933 aufgenommen. Temperatur auf etwa 48° K reguliert. Expositionszeit 5 Stunden. Cu-Strahlung, Ag-Stäbchen, kein $\beta$-Filter. Die eine Hälfte des Stäbchens ist für die Strahlen abgeschirmt. Auf die eine Seite des Films bekommt man nur die normalen Linien, auf der anderen Seite nur Parasitärlinien.

Mit Hilfe der mitphotographierten Metallinien und mit Kenntnis der Durchmesser des Niederschlages kann man die bekannte Korrektion ($\varepsilon$) bestimmen; der Ablenkungswinkel ($2\vartheta$) jeder beobachteten Linie ist nach der Formel $\vartheta = k\,(l - \varepsilon)$ zu bestimmen.

Unsere Untersuchungen umfassen erstens die Modifikationen $\beta$ und $\gamma$. Für diese haben wir eine Reihe von Röntgendiagrammen aufgenommen und gemessen. Nur einige der Diagramme sind in der Fig. 1 reproduziert. Einzelheiten betreffs der Aufnahmen sind in der Erklärung zu Fig. 1 gegeben. Für $\gamma$-Sauerstoff haben wir die Strukturbestimmung insofern durchführen können, als wir eine Anordnung der Moleküle gefunden haben, welche sowohl die Lage als die Intensitätsverteilung der Linien in befriedigender Weise darstellt.

Für $\beta$-Stickstoff haben wir eine ausgedehnte systematische Prüfung der möglichen Kristallklassen vorgenommen. Aus Gründen, auf die wir später zurückkommen werden, haben wir die von Ruhemann nach der Arbeit von Mc Lennan und Wilhelm vorgeschlagene rhombische Grundzelle verwerfen müssen. Schließlich haben wir die beobachteten Linien mit Hilfe einer rhomboedrischen Grundzelle in befriedigender Weise darstellen können. Die in Frage kommenden Raumgruppen aber geben eine so erhebliche Zahl von Parametern, daß es uns noch nicht gelungen ist, die Anordnung der Moleküle in der Grundzelle mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse für die $\beta$-Form festzulegen.

*§ 2. Die Struktur von $\gamma$-Sauerstoff.* Wie aus Betrachtung der Aufnahmen (Nr. 3 und 4 der Fig. 1) hervorgeht, sind die Röntgendiagramme von $\gamma$-Sauerstoff dadurch gekennzeichnet, daß sie einige sehr starke Linien mit kleinem Ablenkungswinkel zeigen, wonach die Intensität der Linien mit steigender Ablenkung rasch abnimmt. Hierdurch wird das Spektrum auf Linien geringer Ablenkung begrenzt.

Gerade denselben Spektraltypus haben wir früher für $\beta$-Stickstoff und $\beta$-Kohlenoxyd[1]) bekommen, und in den Fällen erklärt sich dieser besondere Spektraltypus durch die Tatsache, daß die Moleküle im Gitter rotieren. In der Tat führt auch die Röntgenanalyse von $\gamma$-Sauerstoff zu einem Gitter mit rotierenden Molekülen. Es scheint demnach, als ob man in dem erwähnten eigenartigen Spektraltypus ein recht wertvolles Kennzeichen für Molekülgitter mit rotierenden Molekülen hat. Aus diesem Grunde ist auch bei solchen Gittern mit rotierenden Molekülen die beobachtbare Linienzahl recht beschränkt. An $\beta$-Stickstoff beobachteten wir acht Linien.

[1]) L. Vegard, Die Struktur der $\beta$-Form des festen Kohlenoxyds. ZS. f. Phys. **88**, 235, 1934.

Genau dieselbe Zahl haben wir auf den Aufnahmen von $\gamma$-Sauerstoff gemessen. Die Ergebnisse der Ausmessung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Lage der Linien ist in üblicher Weise durch (sin $\vartheta$) angegeben. Die Intensität ist durch die Bezeichnungen sehr stark (s. st.), stark (st.), mittelstark (m.), schwach (s.) und sehr schwach (s. s.) angegeben. Um einen Vergleich mit den berechneten Intensitäten anstellen zu können, haben wir auch eine zahlmäßige Schätzung vorgenommen.

Tabelle 1. $\beta$-Sauerstoff. $a = 6{,}83$ Å.

| Nr. | Stärke | $\sin\vartheta$ | $\frac{4a^2\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$ | $\Sigma h^2$ | $h_1 h_2 h_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | m. | 0,227 | 3,94 | 4 | 2 0 0 |
| 2 | s. st. | 0,254 | 5,00 | 5 | 2 1 0 |
| 3 | st. | 0,278 | 6,00 | 6 | 2 1 1 |
| 4 | s. s. | 0,408 | 12,93 | 13 | 3 2 0 |
| 5 | m. | 0,425 | 14,05 | 14 | 3 2 1 |
| 6 | s. | 0,453 | 16,00 | 16 | 4 0 0 |
| 7 | s. s. | 0,468 | 17,00 | 17 | 4 1 0<br>3 2 2 |
| 8 | s. s. | 0,481 | 17,98 | 18 | 4 1 1<br>3 3 0 |

Das Spektrum läßt sich mit Hilfe eines kubischen Gitters interpretieren. Die Grundzelle hat die Seitenlänge $a = 6{,}83$ Å und enthält acht Moleküle. Die entsprechende Dichte beträgt

$$\varrho = 1{,}30.$$

Die Dichte von $\gamma$-Sauerstoff ist also merklich kleiner als diejenige der $\alpha$-Form ($\varrho = 1{,}40$). Ein ähnliches Verhalten zeigten die beiden Stickstoffmodifikationen. Nach der Beugungsformel hat man für das kubische System:

$$\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\vartheta = \sum h^2. \qquad (1)$$

In der Tabelle 1 ist sowohl die rechte als auch die linke Seite der Gleichung angegeben. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende.

In der Grundzelle sind acht Moleküle unterzubringen. Im kubischen System gibt es 13 verschiedene achtzählige Punktlagen. Sie sind in Wyckoffs Buch über Raumgruppen mitgeteilt und mit (8a) bis (8m) bezeichnet. Setzen wir voraus, daß auch die Lage der einzelnen Atome durch die Symmetrieelemente einer Raumgruppe festgesetzt sind, so kommen nur solche Punktlagen in Frage, welche mindestens einen Para-

meter haben. Falls die Moleküle rotieren, können wir sie als kugelsymmetrisches Gebilde betrachten. Dann könnten auch parameterfreie Punktlagen in Frage kommen. Wenn man aber die Erlöschungsmöglichkeiten dieser achtzähligen parameterfreien Punktlagen betrachtet, sieht man sofort, daß sie nicht in Betracht kommen können. Von den sieben Anordnungen mit Parameter sind weiter (8a), (8b), (8j) und (8k) wegen Erlöschungsbedingungen auszuschließen. Wenn man ferner die Forderung stellt, daß die Entfernung zwischen zwei Nachbarmolekülen annähernd konstant ist, so kann man leicht zeigen, daß die Anordnungen (8c) und (8d) nicht mit den Beobachtungen verträglich sind. Unter den achtzähligen Punktlagen ist demnach (8h) die einzige, die in Frage kommen kann. Sie gehört der Raumgruppe $T_h^6 = Pa\,3$ an. Der Strukturfaktor dieser Raumgruppe ist in den internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen angegeben. Wir setzen zuerst voraus, daß die Atome Punktlagen der Raumgruppe einnehmen. Die Lage der beiden Atome im Molekül ist dann durch die beiden Parameter $x_1$ und $x_2$ festgelegt.

Setzen wir $2\pi x_1 = \alpha$ und $2\pi x_2 = \beta$, so läßt sich der Strukturfaktor folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} S = {} & \cos\frac{\alpha-\beta}{2}(h+k+l)\cos\frac{\alpha+\beta}{2}(h+k+l), \\ & \cos\pi(h+k)\cos\frac{\alpha-\beta}{2}(h-k-l)\cos\frac{\alpha+\beta}{2}(h-k-l), \\ & \cos\pi(h+l)\cos\frac{\alpha-\beta}{2}(l-h-k)\cos\frac{\alpha+\beta}{2}(l-h-k), \\ & \cos\pi(k+l)\cos\frac{\alpha-\beta}{2}(k-h-l)\cos\frac{\alpha+\beta}{2}(k-h-l). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Aus der Analyse der Sauerstoffbandenspektren finden wir für die Entfernung der Atomzentren im Molekül 1,2 Å. Die Untersuchungen über die Bandenspektren verfestigter Gase haben gezeigt, daß die Entfernung der Atome im Molekül vom Aggregatzustand beinahe unabhängig ist. Hierdurch ergibt sich $(\alpha - \beta) = 36^0$.

Aus der Tabelle 1 sieht man, daß die Linie (220) nicht auftritt. Für den Strukturfaktor hat man:

$$\left.\begin{aligned} S_{220} &= 2\cos 72\cos 2(\alpha+\beta) + 2 \\ &= 2 + 0{,}62\cos 2(\alpha+\beta) \end{aligned}\right\}. \quad (3)$$

Den kleinsten Wert hat dieser Ausdruck für $(\alpha + \beta) = 90$, aber selbst dann ist $S_{220}$ so groß, daß man das Auftreten der Linie (220) hätte erwarten sollen. Jedenfalls wäre anzunehmen, daß $(\alpha + \beta)$ annähernd gleich $90^0$

zu setzen ist. Diese Parameterwerte geben aber unrichtige Intensitätsverhältnisse für die Linien (200) (210) und (211). Die Annahme, daß die Atome fixierte Lagen im Gitter haben, läßt sich nicht mit den Beobachtungen in Einklang bringen.

Wir versuchen dann die Beobachtungen zu befriedigen, indem wir annehmen, daß nur den *Molekülzentren* eine durch die Raumgruppe fixierte Lage zukommt. Das würde bedeuten, daß *die Moleküle irgendwie im Gitter rotieren*.

Mit erster Annäherung könnten wir annehmen, daß das Molekül wirkt, als ob die beiden Atome im Molekülzentrum vereinigt wären. Dementsprechend setzt man $\alpha = \beta$ und bekommt:

$$S = \cos\alpha\,(h+k+l) + \cos\pi\,(h+k)\cos\alpha\,(h-k-l)$$
$$\cos\pi\,(h+l)\cos\alpha\,(h+k-l) + \cos\pi\,(k+l)\cos\alpha\,(h-k+l).$$

Aus dem Bau der Gruppe (8 h) erkennt man sofort, daß die molekularen Elemente sich paarweise anordnen, und zwar in der Weise, daß die beiden Moleküle eines Paares auf derselben trigonalen Achse liegen. Die Zentren der Molekülpaare bilden ein flächenzentriertes Gitter.

Es tritt nun die interessante Frage auf, ob ein Molekül an dem zweiten Molekül des Paares stärker als an den übrigen Nachbarn gebunden ist. Anders ausgedrückt, es fragt sich, ob der Zentrenabstand ($d_1$) innerhalb eines Paares geringer ist als der Abstand ($d_2$) von den anderen nächsten Nachbarmolekülen.

$$\left.\begin{aligned} d_1 &= 2\cdot x\cdot \sqrt{3}\,a \\ d_2 &= \tfrac{1}{2}\sqrt{(1-4x)^2+1}\,a \end{aligned}\right\}. \tag{4}$$

Für $d_1 = d_2$ erhält man $x = 0{,}155$ und $\alpha = 55{,}8^0$. Die Intensität berechnen wir nach der Formel:

$$J = K\cdot F^2\, p\, \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\cos\vartheta\,\sin^2\vartheta}\, S^2. \tag{5}$$

$p$ ist der Häufigkeitsfaktor der Netzebene. Der Faktor $K$ ist durch die Größe und Form des bestrahlten Kristallpulvers bedingt. In diesem Falle wird er mit wachsendem $\vartheta$ zunehmen, wird aber hier als konstant angenommen. Der Atomfaktor $F$ sollte hier für die durchsichtige Elektronenverteilung eines rotierenden Moleküls berechnet werden. Da man die Intensitätsberechnung nicht so genau durchführen kann, daß man Intensitätsverhältnisse weit entfernter Linien vergleichen kann, kommt es auf eine genaue Kenntnis der allmählich abfallenden $F$-Kurve nicht so sehr an. Wir haben deshalb eine annähernde Intensitätsberechnung in der

Weise durchgeführt, daß wir die nach der Methode von Bragg und West[1]) berechneten $F$-Kurven für Sauerstoffatome verwendet haben.

In dieser Weise haben wir nach Gleichung (5) die relativen Intensitäten für einige Parameterwerte in der Nähe von $\alpha = 55{,}8^0$ berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die aus dem Diagramm direkt geschätzten relativen Intensitäten, und die für $\alpha = 53^0$

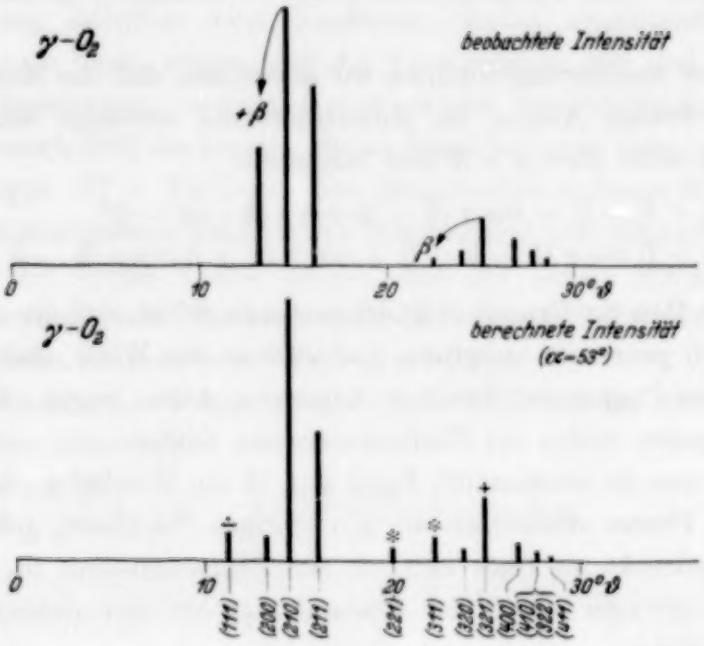



Fig. 2.

berechneten, sind in Fig. 2 dargestellt. Die mit einem Stern (*) bezeichneten Linien fallen mit Cu- oder Ag-Linien zusammen.

Wir sehen erstens, daß die gefundene Anordnung fähig ist, die typischen Züge der beobachteten Intensitätsverteilung wiederzugeben. Die beste Übereinstimmung bekommt man für einen $\alpha$-Wert zwischen 50 und $60^0$. Sie ist für $\alpha = 53^0$ sehr gut, aber $\alpha = 55{,}8^0$, welches gleich großen Molekülabständen $d_1$ und $d_2$ entspricht, würde ebenso gut die beobachtete Intensitätsverteilung darstellen können. Die Moleküle ordnen sich demnach, als wären sie kugelsymmetrisch. Sie bilden eine kubische *Kugelpackung*, obwohl die Anordnung derjenigen der dichtesten Kugelpackung nicht entspricht.

Die Tatsache, daß den einzelnen Atomen keine fixierten Gitterpositionen zukommen, und daß die Moleküle als kugelsymmetrische Strukturelemente im Gitter auftreten, *bedeutet, daß die Moleküle rotieren und daß*

[1]) W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.

*auch den Rotationsachsen keine fixierten Lagen zukommen, sondern daß sie über alle Richtungen im Raume gleichmäßig verteilt sind.*

Tabelle 2.

| h k l | Berechnete Intensität | | | | | Beobachtete Intensität |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha = 70^0$ | $\alpha = 60^0$ | $\alpha = 55^0$ | $\alpha = 53^0$ | $\alpha = 50^0$ | |
| 1 1 1 | 1 | 4 | 9 | 12 | 19 | Nicht beobachtet. |
| 2 0 0 | 113 | 31 | 15 | 9 | 4 | 40 (+ $\beta$ 2 1 0) |
| 2 1 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 1 1 | 17 | 35 | 49 | 51 | 58 | 70 |
| 2 2 0 | 39 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 3 0 0 / 2 2 1 | 40 | 17 | 8 | 5 | 2 | Von Ag oder Cu verdeckt. |
| 3 1 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 1 1 | 1 | 5 | 8 | 8 | 10 | Von Ag oder Cu verdeckt. |
| 2 2 2 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 2 0 | 4 | 0 | 2 | 3 | 7 | 5 |
| 3 2 1 | 26 | 25 | 25 | 24 | 23 | 25 |
| 4 0 0 | 0 | 2 | 5 | 6 | 7 | 10 |
| 4 1 0 / 3 2 2 | 20 | 8 | 4 | 3 | 1 | 5 |
| 4 1 1 / 3 3 0 | 4 | 3 | 2 | 1,5 | 0,5 | 2,5 |

Tabelle 3. Rotation um trigonale Achsen.

| h k l | Berechnete Intensität | | | Beobachtete Intensität |
|---|---|---|---|---|
| | $\alpha = 43^0$ | $\alpha = 50^0$ | $\alpha = 55^0$ | |
| 1 1 1 | 33 | 13 | 5 | |
| 2 0 0 | 0 | 5 | 19 | 40 [+ $\beta$ (2 1 0)] |
| 2 1 0 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2 1 1 | 72 | 57 | 31 | 70 |
| 2 2 0 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 3 0 0 / 2 2 1 | 1 | 1 | 5 | Ag, Cu |
| 3 1 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 1 1 | 9 | 6 | 3 | Ag, Cu |
| 2 2 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 2 0 | 6 | 2 | 0 | 5 |
| 3 2 1 | 4 | 5 | 8 | 25 |
| 4 0 0 | 8 | 6 | 4 | 10 |
| 4 1 0 / 3 2 2 | 1 | 1 | 2 | 5 |
| 4 1 1 / 3 3 0 | 0 | 0 | 1 | 2,5 |

Um die Richtigkeit dieser gleichmäßigen Verteilung der Rotationsachsen näher zu prüfen, haben wir Intensitätsberechnungen unter der Annahme ausgeführt, daß die Rotationsachse mit der Verbindungslinie der beiden Moleküle eines Paares, d. h. mit einer trigonalen Achse zusammenfällt.

In diesem Falle haben wir eine ringförmige Anordnung der Elektronen in der Rotationsebene anzunehmen. Ein Verfahren für die Intensitätsberechnung solcher Ringsysteme ist von Bijvoet und Ketelaar[1]) angegeben. Entsprechende Formeln für unser Gitter lassen sich recht einfach ableiten. In dieser Weise haben wir die relativen Intensitäten für einige Parameterwerte berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Auch in diesem Falle bekommt man die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen für $\alpha$ = etwa 55°, welche der Gleichheit der Zentrenabstände $d_1$ und $d_2$ entspricht. Wie wir aber sehen, ist die Übereinstimmung weniger befriedigend, als diejenige, welche einer willkürlichen Verteilung der Rotationsachsen zukommt.

*Die Röntgenanalyse führt demnach zu dem folgenden Ergebnis: Der γ-Sauerstoff hat eine kubische Struktur mit rotierenden Molekülen als Strukturelementen. Die molekularen Rotationsachsen sind gleichmäßig über alle Richtungen im Raume verteilt.*

Halten wir aber daran fest, daß der richtige Parameterwert etwa 53° (also kleiner als 55,8) ist, so bedeutet dies, daß der Zentrenabstand ($d_1$) eines Molekülpaares etwas kleiner ist als der kleinste Abstand zwischen Molekülen, die verschiedenen Paaren angehören.

Der Wert $\alpha = 55{,}8°$, welcher gleichen Abständen $d_1$ und $d_2$ entspricht, gibt:

$$d_1 = d_2 = 3{,}67 \text{ Å}.$$

Für $\alpha = 53°$ bekommt man:

$$d_1 = 3{,}48 \text{ Å},$$
$$d_2 = 3{,}68 \text{ Å}.$$

Der Molekülabstand ($d_1$) eines Paares sollte ein wenig kleiner sein als die kleinste Entfernung ($d_2$) zwischen Molekülen, welche verschiedenen Paaren angehören. Dies deutet darauf hin, daß die beiden Moleküle eines Paares etwas stärker aneinander gebunden sind als zwei benachbarte Moleküle im Abstand $d_2$.

Wir können auch sagen, daß fester γ-Sauerstoff aus ($O_2$—$O_2$)-Gruppen aufgebaut ist. Die Kräfte, welche die beiden Moleküle einer Gruppe binden, sollten jedoch von derselben Größenordnung wie die gewöhnlichen van der Waalsschen Kräfte sein, welche die Moleküle im Gitter zusammenhalten. Daß dies der Fall ist, geht auch daraus hervor, daß nach unserer Strukturbestimmung die einzelnen $O_2$-Moleküle eines Paares rotieren. Eine solche

[1]) J. M. Bijvoet u. J. A. A. Ketelaar, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 625, 1932.

paarweise Zusammenkoppelung der $O_2$-Moleküle zu Systemen ($O_2$—$O_2$) ist auch bei den Absorptionsspektren des flüssigen Sauerstoffs angedeutet.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit haben Ellis und Kneser[1]) einige auftretende Absorptionsbanden folgendermaßen gedeutet:

Jedes $O_2$-Molekül gibt Banden der Elektronenübergänge ($^1\Delta \rightarrow {}^3\Sigma$) und ($^1\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$). Nennt man die entsprechenden Energien $E(^1\Delta)$ und $E(^1\Sigma)$, so beobachteten sie auch Banden, welche den Elektronenenergien $mE(^1\Delta) + nE(^1\Sigma)$, wo $m$ und $n = 0, 1, 2$ zu setzen sind, entsprechen. Nach dieser Deutung der Banden sollte eine Summation von Elektronentermen vorliegen, und dies bedeutet, daß ein absorbiertes Quantum ($h\nu$) zu der gleichzeitigen Anregung zweier benachbarter Moleküle — im einen Elementarakt — verbraucht wird. D. h., es muß zwischen den beiden Molekülen eine Koppelung vorhanden sein, und dies deutet weiter darauf hin, daß auch im flüssigen Sauerstoff die Moleküle paarweise zusammengekoppelt sind. Diese Neigung zur paarenweisen Zusammenkoppelung läßt uns auch verstehen, warum Sauerstoff nicht dieselbe einfache Kristallstruktur wie Stickstoff aufweist. Die rotierenden $N_2$-Moleküle des $\beta$-Stickstoffs bilden eine hexagonale dichteste Kugelpackung. In dem $\gamma$-Sauerstoff, wo die Moleküle auch rotieren, bekommen wir dagegen keine dichteste Kugelpackung von $O_2$-Molekülen, sondern die $O_2$-Moleküle ordnen sich paarweise.

Wie erwähnt, bilden die Zentren der Molekülpaare eine kubische flächenzentrierte Anordnung, oder wir können es auch so ausdrücken: *Unter der Bedingung, daß nicht die Gruppe* ($O_2$—$O_2$) *als Ganzes, sondern nur die Einzelmoleküle* $O_2$ *im Gitter rotieren, bildet $\gamma$-Sauerstoff eine dichteste kubische Kugelpackung von Paaren.*

Da die Sauerstoffmoleküle paarweise auftreten, könnte man sie auch in zwei vierzähligen Punktlagen anbringen. Von vierzähligen Punktlagen mit einem Parameter kommt nur die Anordnung (4 f) (Wyckoff) oder die Raumgruppe $T^4$ in Betracht. Jeder Parameterwert ($x$) bringt vier Moleküle unter. Die acht Moleküle sind dann durch zwei Parameter $x_1$ und $x_2$ festgelegt. Der Ansatz $x_1 = -x_2$ gibt die früher gefundene Anordnung (8 h) der Raumgruppe $T_h^6$. Die Struktur von $\gamma$-$O_2$ hat also $T^4$ als Untergruppe. Es ist in dieser Verbindung von Interesse, die gefundene Struktur von $\gamma$-$O_2$ mit denjenigen von $\alpha$-Stickstoff und $\alpha$-Kohlenoxyd zu vergleichen.

In den beiden letztgenannten Substanzen sind die Atome (nicht die Moleküle) nach der Raumgruppe $T^4$ angeordnet, und zwar so, daß die acht

[1]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933.

Atome in der Grundzelle durch zwei Parameter $x_1$ und $x_2$ festgelegt sind. In diesem Falle gilt aber die Beziehung $x_1 = -x_2$ nur annähernd. D. h. die Anordnung hat nicht genau die höhere Symmetrie der Raumgruppe $T_h^6$. Würde man aber von dieser kleinen Abweichung von der Raumgruppe $T_h^6$ absehen, so könnte man die Struktur von $\gamma$-Sauerstoff aus denjenigen von $\alpha$-$N_2$ und $\alpha$-CO durch die folgende Regel ableiten.

Die Struktur von $\gamma$-Sauerstoff kann man sich in der Weise entstanden denken, daß man in $\alpha$-Stickstoff oder $\alpha$-Kohlenoxyd, jedes Atom durch ein rotierendes Sauerstoffmolekül ($O_2$) ersetzt, indem man gleichzeitig eine passende Akkomodation der Gitterdimensionen und der Parameterwerte zuläßt. Wegen der geringen Zahl von Linien, die man auf dem Diagramm von $\gamma$-Sauerstoff bekommt, ist es durchaus möglich, daß auch die Struktur von $\gamma$-Sauerstoff der Raumgruppe $T^4$ angehört, und daß die Bedingung $x_1 = -x_2$, welche die Symmetrie auf diejenige der Gruppe $T_h^6$ erhöht, nicht streng erfüllt ist.

*§ 3. Die Struktur von $\alpha$- und $\beta$-Sauerstoff.* In der erwähnten Arbeit von Ruhemann (l.c.) findet man die Meßergebnisse von Pulverdiagrammen für $\alpha$- und $\beta$-Sauerstoff sowohl als die von McLennan und Wilhelm für $\alpha$-Sauerstoff gemessenen Linien. Aus dem Vergleich zwischen den Spektren der beiden Modifikationen zieht Ruhemann den Schluß, „daß die $\alpha = \beta$-‚Umwandlung' die Struktur zwar sehr wenig, aber doch merklich beeinflußt". Ruhemann versucht weiter die Spektren der beiden Modifikationen mit Hilfe der von McLennan und Wilhelm vorgeschlagenen rhombischen Grundzelle ($a = 5{,}50$, $b = 3{,}82$, $c = 3{,}44$) zu interpretieren. Von ein paar schwachen Linien abgesehen, findet er eine recht gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Lagen der Linien und er schließt daraus: „Wenn es also auch den Anschein hat, als ob die von McLennan angegebene Struktur der Wirklichkeit sehr nahe kommt, so können wir doch das Ergebnis nicht als endgültig betrachten." Schon im Jahre 1929 haben wir die von McLennan und Wilhelm angegebene Grundzelle mit Rücksicht auf Intensitätsverhältnisse näher diskutiert, und wir wurden zu dem Schluß geführt, daß sie nicht imstande ist, gewisse typischen Züge der Röntgendiagramme zu erklären. Die McLennansche Grundzelle enthält zwei Moleküle und führt zu der etwas großen Dichte $\varrho = 1{,}46$. Die indizierten Linien entsprechen Netzebenen, für welche:

$$h + k + l = 2p \text{ (gerade Zahl)}.$$

Wir müssen demnach eine raumzentrierte Anordnung annehmen.

Die mögliche Raumgruppe muß zweizählige Punktlagen mit Parameter oder vierzählige Punktlagen haben, welche den Aufbau eines Molekülgitters ermöglichen.

Wenn wir die sonstigen Auslöschungen der verschiedenen Raumgruppen berücksichtigen, finden wir, daß sämtliche in Betracht kommende Raumgruppen zu den folgenden Atomkoordinaten führen:

$$0\ 0\ 0 \quad \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}$$
$$0\ 0\ u \quad \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2} + u.$$

Berechnet man den Strukturfaktor für einige Linien, z. B. diejenigen, welche nach McLennan den Netzebenen (200), (020), (002) oder (110), (101), (011) entsprechen sollten, so ergibt sich sofort, daß die berechneten und beobachteten Intensitätsverhältnisse miteinander in ausgesprochenem Widerspruch stehen.

Von den drei Linien (110), (101), (011) gibt die erste eine maximale Strukturamplitude, während die beiden anderen etwas abgeschwächt sind. In der Tat sind die beiden ersten schwach, während die dritte stark auftritt. Von den Linien (200), (020), (002) haben zwei die maximale Strukturamplitude, die dritte ist abgeschwächt. Nun ist die Linie (002) die schwache. Das bedeutet, daß die molekularen Achsen der $c$-Achse entlang gerichtet sind. Dies steht mit der Tatsache im Widerspruch, daß ($c$) die kürzeste Achse ist. Zwei von unseren Pulveraufnahmen von $\beta$-Sauerstoff sind in der Fig. 1 reproduziert. Die Ergebnisse der Ausmessungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Nummern der ersten Spalte beziehen sich auf die von uns beobachteten 18 Linien. Die zweite Spalte enthält die geschätzten Intensitäten. Die dritte und vierte Spalte enthalten $\sin\vartheta$ bzw. die Größe:

$$Q = \left(\frac{2\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2.$$

$\lambda$ ist die Wellenlänge der benutzten homogenen Strahlung ($K\alpha$ von Cu).

Die nächsten zwei Spalten geben die von uns vorgeschlagene Deutung des $\beta$-$O_2$-Spektrums mit Hilfe einer rhomboedrischen Grundzelle ($a = 6{,}19$, $\varphi = 99{,}1^0$), welche sechs Moleküle enthält. Die entsprechende Dichte beträgt $\varrho = 1{,}395$.

Für das rhomboedrische System gilt die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{2\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2 = Q = \frac{1}{a^2}\left[h^2 + k^2 + l^2 + C\,(kl + lh + hk)\right], \\ C = -2\,\frac{\cos\varphi}{1+\cos\varphi}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Werte der rechten Seite der Gleichung (6) sind in der sechsten Spalte unter ($Q_{ber}$) aufgeführt. Die Millerschen Indizes der entsprechenden

reflektierenden Ebenen sind in der fünften Spalte gegeben. Sämtliche von uns beobachteten Linien sind interpretiert, und die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten $Q$-Werten ist durchaus sehr befriedigend.

Tabelle 4.

| Nr. | Linien unserer Diagramme von $\beta$-$O_2$ (Cu-Strahlung) | | Rhomboedrisch $a = 6{,}19$ Å $\varphi = 99{,}1^0$ | | | Rhombisch $a = 5{,}60$ Å $b = 3{,}86$ Å $c = 3{,}46$ Å | | Ruhemann | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Int. | $\sin\vartheta$ | $Q_{beob}$ | $h\,k\,l$ | $Q_{ber}$ | $h\,k\,l$ | $Q_{ber}$ | $Q_{beob}$ | Int. |
| 1 | s. | 0,2009 | 0,068 | 1 1 $\bar{1}$ | 0,068 | 0 1 0* | 0,067 | 0,073 | m. |
| 2 | s. st. | 0,2751 | 0,128 | $\bar{2}$ 1 1 | 0,127 | 2 0 0 | 0,128 | 0,131 | s. st. |
| 3 | s. st. | 0,2984 | 0,150 | 2 1 0 | 0,150 | 0 1 1 | 0,150 | 0,155 | st. |
| 4 | s. s. | 0,3441 | 0,196 | 2 $\bar{2}$ 1 | 0,196 | | | | |
| 5 | s. s. | 0,3706 | 0,232 | $\bar{3}$ 1 0 | 0,232 | | | | |
| 6 | s. s. | 0,4030 | 0,274 | 2 2 $\bar{2}$ | 0,274 | 0 2 0 | 0,268 | 0,279 | s. |
| | | | | | | 0 0 2 | 0,333 | 0,338 | s. |
| 7 | s. st. | 0,4624 | 0,359 | 3 1 1 | 0,356 | 3 1 0 | 0,355 | 0,362 | s. st. |
| | | | | $\bar{3}$ 2 2 | 0,365 | 1 0 2 | 0,366 | | |
| | | | | | | 2 2 0 | 0,397 | 0,400 | s. s. |
| 8 | st. | 0,5042 | 0,429 | 2 2 2 | 0,431 | 1 1 2 | 0,433 | 0,439 | m. |
| 9 | s. st. | 0,5375 | 0,488 | 4 1 0 | 0,483 | 2 0 2 | 0,470 | 0,473 | s. s. |
| | | | | 3 $\bar{3}$ 2 | 0,486 | | | | |
| 10 | st. | 0,5494 | 0,511 | $\bar{4}$ 2 2 | 0,509 | 4 0 0 | 0,511 | 0,519 | m. |
| 11 | s. | 0,5976 | 0,602 | 4 2 0 | 0,601 | | | | |
| 12 | s. s. | 0,6037 | 0,616 | $\bar{5}$ 1 1 | 0,617 | 3 0 2* | 0,621 | | |
| | | | | 3 3 $\bar{3}$ | | | | | |
| 13 | s. | 0,6135 | 0,636 | $\bar{5}$ 1 0 | 0,630 | 1 3 0 | 0,636 | | |
| | | | | | | 3 2 1 | 0,639 | | |
| | | | | | | | | 0,708 | s. s. |
| | | | | | | | | 0,749 | s. s. |
| 14 | m. st. | 0,7102 | 0,852 | 5 2 0 | 0,855 | 4 0 2 | 0,845 | | |
| 15 | m. | 0,7187 | 0,872 | 5 $\bar{4}$ 0 | 0,874 | 5 1 0 | 0,866 | 0,872 | m. s. |
| | | | | | | | | 0,888 | s. |
| 16 | m. st. | 0,7668 | 0,993 | 4 4 0 | 0,992 | 1 3 2 | 0,977 | 0,993 | m. |
| 17 | m. | 0,8033 | 1,092 | 4 4 $\bar{4}$ | 1,096 | | | | |
| 18 | s. | 0,8264 | 1,150 | $\bar{6}$ 3 3 | 1,145 | 6 0 0 | 1,150 | | |
| | | | | | | 5 2 1 | 1,151 | | |

Die Spalten 7 und 8 enthalten die von McLennan und Wilhelm für $\alpha$-Sauerstoff vorgeschlagene Deutung mittels einer rhombischen Grundzelle. Für diesen Fall gilt die Gleichung

$$\left(\frac{2\sin}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 = Q. \qquad (7)$$

Um eine bessere Übereinstimmung für die Linien geringer Ablenkung zu bekommen, haben wir die Kennwerte $(a, b, c)$ etwas abgeändert. Die beiden letzten Spalten enthalten die $Q$-Werte und die geschätzten Intensitäten für die von Ruhemann für $\beta$-Sauerstoff beobachteten Linien. Wir sehen, daß die rhombische Zelle für unsere Beobachtungen keine befriedigende Deutung gibt. Die Linien Nr. 4, 5, 11 und 17 sind nicht gedeutet und für Nr. 16 ist die Abweichung des berechneten $Q$-Wertes von dem beobachteten zu groß.

Vergleichen wir unsere Beobachtungen mit denjenigen von Ruhemann, so ist die Übereinstimmung für die meisten Linien recht gut. Jedoch bemerken wir die folgenden Unterschiede. Unsere Linien Nr. 4, 5, 11, 12, 13, 17 und 18 sind von Ruhemann nicht beobachtet. Da alle diese Linien schwach sind, läßt sich die Inübereinstimmung dadurch erklären, daß wir stärkere und besser definierte — deshalb auch mehrere — Linien bekommen haben.

Schwerer zu erklären ist die Tatsache, daß Ruhemann einige sehr schwache Linien angibt, welche wir nicht haben entdecken können. Noch merkwürdiger ist, daß die Linie Nr. 9 in unserem Diagramm sehr stark auftritt, während sie bei Ruhemann als sehr schwach angegeben ist. Dieser Unterschied in bezug auf Intensitätsverteilung ist möglicherweise dadurch zu erklären, daß das Kristallpulver nicht immer ganz regellos orientiert ist.

Unsere Untersuchungen über die Struktur von $\beta$-Sauerstoff haben also ergeben, daß die von McLennan und Wilhelm vorgeschlagene rhombische Zelle nicht möglich ist, und sie kann auch nicht für $\alpha$-Sauerstoff in Betracht kommen. Dagegen kann man die Pulverdiagramme von $\beta$-Sauerstoff — wenigstens in bezug auf die Lage der Linien — mit Hilfe einer rhomboedrischen Zelle in befriedigender Weise interpretieren. Das $\beta$-$O_2$-Diagramm mit geschätzten Intensitäten und unserer Indizierung ist in Fig. 3 gegeben.

Die Richtigkeit unserer Deutung läßt sich erst dann feststellen, wenn es gelungen ist, auf Grund einer bestimmten Anordnung der Moleküle die typische Intensitätsverteilung zu erklären.

Die Atomanordnung mußte ferner die richtigen Atom- und Molekülabstände geben. Eine weitere Möglichkeit, die Richtigkeit unserer Deutung zu prüfen, würde darin bestehen, daß man eine direkte Dichtebestimmung durchführt, und die Ergebnisse mit unserem Wert vergleicht.

Trotz großer Mühe und Arbeit ist es uns noch nicht gelungen, die Bestimmung der Atomanordnung innerhalb der rhomboedrischen Grundzelle

durchzuführen. Man sucht zuerst Raumgruppen, welche sechs- oder zwölfzählige Punktlagen mit Parameter haben, und welche durch passende

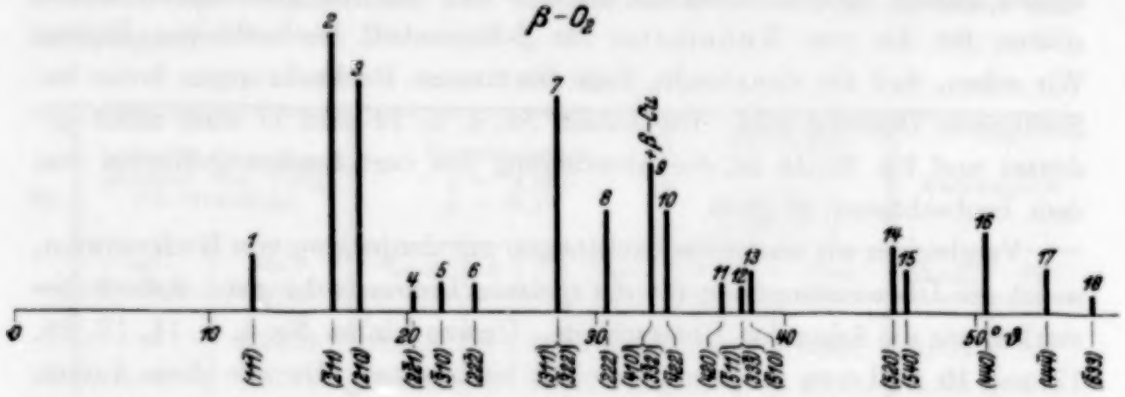



Fig. 3.

Wahl der Parameter eine sechszählige Gruppe von Molekülen geben können. Die folgenden Raumgruppen könnten in Frage kommen:

$$C_{3i}^2,\ C_{3v}^5,\ C_{3v}^6,\ D_3^7,\ D_{3d}^5,\ D_{3d}^6.$$

Wegen Auslöschungen sind erstens $C_{3v}^6$ und $D_{3d}^6$ zu streichen. Auch $D_{3d}^5$ scheint nicht eine mögliche Anordnung geben zu können.

Es bleiben nur die Raumgruppen $C_{3i}^2$, $C_{3v}^5$ und $D_3^7$ übrig. Für jede Raumgruppe hat man mit sechs unbekannten Parametern anzufangen. Mit Hilfe vernünftiger Ansätze über die Atom- und Molekülabstände kann man wohl die Parameterzahl etwas herabsetzen. Die Zahl der übrigbleibenden Freiheitsgrade ist jedoch recht groß, und die Durchprüfung der Atomanordnungen, welche die drei Raumgruppen veranlassen können, fördert eine äußerst mühsame Rechnungsarbeit, die wir noch nicht bewältigt haben.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mich die Herren S. Stensholt und Th. Ringdal in verschiedener Weise unterstützt; für diese wertvolle Hilfe möchte ich hierdurch meinen besten Dank aussprechen.

Die für die Ausführung dieser Arbeit notwendigen Geldmittel haben „Statens Forskningsfond" und „Universitetets Jubileumsfond" zur Verfügung gestellt, und ich bin den beiden Stiftungen dafür zu Dank verpflichtet.

*Oslo*, Physikalisches Institut der Universität.

# Dispersion von Luft, Krypton und Xenon im kurzwelligen Ultraviolett.

Von **Wilhelm Kronjäger** in Braunschweig*).

(Eingegangen am 19. Oktober 1935).

In der vorliegenden Arbeit ist der Dispersionsverlauf von Luft, Krypton und Xenon im kurzwelligen Ultraviolett ermittelt worden. Eine aus den Meßergebnissen aufgestellte zweigliedrige Dispersionsformel ergibt Absorptionsfrequenzen, die kürzerwellig sind als die von Cuthbertson gemessenen. Auf eine derartige Abweichung deutet auch nach Wentzel das Korrespondenzprinzip in der Quantentheorie der Dispersion hin.

## § 1.

Während für die leichten Edelgase Helium und Argon Dispersionsmessungen bis ins UV. hinein vorliegen, war dies bei den schweren Edelgasen Xenon und Krypton bisher nicht der Fall. Die einzigen Messungen über diese Gase wurden von Cuthbertson im Jahre 1910 für das Gebiet von 6700 bis 4800 Å veröffentlicht. Da aber die Resonanzwellen hauptsächlich im äußersten UV. liegen, war es erwünscht, die Cuthbertsonschen Messungen nach der kurzwelligen Seite hin zu ergänzen. In der vorliegenden Arbeit ist dies bis zu 2026 Å geschehen.

## § 2.

Die Messungen wurden mit einem mit Quarzoptik versehenem Jaminschen Interferometer nach der Methode von Puccianti und Koch[1]) (Beleuchtung des Interferometers mit Funkenlicht und nachheriger spektraler Zerlegung) gemacht. Zur Rückgewinnung der Edelgase wurde eine Apparatur mit einer Töplerschen Quecksilberpumpe entwickelt, mit der es möglich war, die Gase mit einem Verlust von maximal 1% wiederzugewinnen. Die Registrierung geschah photographisch; als Meßplatten dienten Agfa-Isochrom-Platten. War bis ins kurzwellige UV. hinein ein kontinuierlicher Untergrund erforderlich, so wurden Herzog-Sonja-E.-W.-Platten benutzt[2]). Die Platten wurden mit einer Lösung von Paraffinöl in Benzol (1 : 20) sensibilisiert. Als Lichtquelle diente der elektrische Funke zwischen Cd- bzw. Zn-Elektroden. Die Belichtungszeit betrug im allgemeinen 3 Minuten; um einen kontinuierlichen Untergrund zu erhalten,

*) Auszug aus gleichnamiger Dissertation, Braunschweig 1934.

[1]) Wien-Harms Handb. d. Experimentalphys., Bd. 19, S. 74, Leipzig 1928. — [2]) W. Weizel u. F. Gößler, ZS. f. techn. Phys. **12**, 587, 1931.

war eine Erhöhung bis zu 60 Minuten (für 2026 Å) erforderlich. Die Temperatur konnte während dieser Zeit auf etwa 0,1° C konstant gehalten werden.

Die Refraktion errechnet sich nach der Formel[1]):

$$(n_0 - 1) = \frac{N \cdot \lambda \cdot 760\,(1 + \alpha' \cdot t)}{L\,(p_2 - p_1)}\,.$$

Hierbei ist: $N$ die Anzahl der bei der Druckdifferenz $p_2 - p_1$ bei Licht von der Wellenlänge $\lambda$ gewanderten Streifen, $t$ die Temperatur des Gases, $L$ die Länge der Gaskammer, $\alpha'$ ein von $\alpha$, dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase nicht sehr verschiedener Koeffizient, der bei den vorliegenden Messungen mit $\alpha' = 1/273{,}2$ in Rechnung gesetzt wurde.

Die Fehlergleichung für die vorliegenden Messungen, die sämtlich auf 0° C, 760 mm Druck und 45° geographische Breite reduziert sind, lautet folgendermaßen:

$$\frac{\mathrm{d}n_0}{(n_0 - 1)} = \frac{\mathrm{d}N}{N} + \frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{\mathrm{d}L}{L} + \frac{\alpha\,\mathrm{d}t}{(1 + \alpha \cdot t)}\,.$$

Die größten zu erwartenden Meßfehler betragen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\mathrm{d}N = 0{,}01$ | $\mathrm{d}p = 0{,}03$ mm | $\mathrm{d}L = 0{,}02$ mm | $\mathrm{d}t = 0{,}02°$ C |
| bei | $N = 100$ | $p = 200$ mm | $L = 550$ mm | $t = 20°$ C, |

so daß sich für den relativen Fehler ergibt:

$$\frac{\mathrm{d}n_0}{(n_0 - 1)} = 0{,}000\,35 = 0{,}035\,\%.$$

### § 3. *Die Versuchsergebnisse.*

*a) Luft.* Um zunächst einmal den Anschluß an schon vorhandene Meßergebnisse zu bekommen, wurde als erstes Gas Luft untersucht. Die zu messende Luft wurde nach stundenlangem Lüften des Versuchsraumes in die Apparatur hineingelassen. Zur Befreiung von Kohlensäure und von Wasserdampf wurde sie durch konzentrierte Natronlauge und Schwefelsäure geleitet. Das Einleiten geschah sehr langsam; die Apparatur wurde erst einige Male durchgespült, bevor mit den Messungen begonnen wurde.

Die Versuchsergebnisse gehen aus nachfolgender Tabelle 1 hervor; für jede Wellenlänge wurden fünf Einzelmessungen gemacht. Die wahrscheinlichen Fehler liegen unter $0{,}7 \cdot 10^{-7}$; das entspricht einem relativen Fehler von 0,025 %. Die Meßergebnisse wurden nun dazu verwandt, die

[1]) Wien-Harms, Bd. 19, S. 73.

Konstanten einer Cauchyschen Dispersionsformel zu berechnen. Die Ausgleichsrechnung ergab:

$$(n_0 - 1) \cdot 10^7 = 2883{,}53 + 14{,}777 \cdot \lambda^{-2} + 0{,}2593 \cdot \lambda^{-4},$$

wobei $\lambda$ in $\mu$ anzugeben ist.

Tabelle 1. Luft.

| $\lambda$ in Å | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ gemessen | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ berechnet | $\Delta \cdot 10^7$ = berechnet − gemessen |
|---|---|---|---|
| 5085,82 | 2944,9 | 2944,5 | − 0,4 |
| 4799,91 | 2952,7 | 2952,6 | − 0,1 |
| 3403,65 | 3031,0 | 3030,4 | − 0,6 |
| 2980,62 | 3083,1 | 3082,7 | − 0,4 |
| 2836,9 | 3107,5 | 3107,2 | − 0,3 |
| 2748,61 | 3124,0 | 3124,5 | + 0,5 |
| 2573,04 | 3165,6 | 3165,9 | + 0,3 |
| 2329,27 | 3243,2 | 3244,0 | + 0,8 |
| 2265,03 | 3269,9 | 3270,1 | + 0,2 |
| 2194,62 | 3301,9 | 3302,1 | + 0,2 |
| 2144,39 | 3327,8 | 3327,5 | − 0,3 |

In der ersten Spalte sind die Wellenlängen in Å, in der zweiten die gemessenen Werte, in der dritten die nach obiger Formel errechneten Werte, und in der vierten die Abweichungen der errechneten gegen die gemessenen Werte angegeben. In Tabelle 2 sind noch einmal für einige Wellenlängen die ausgeglichenen Resultate verschiedener Beobachter mit den aus vorliegender Arbeit sich ergebenden Werten zusammengestellt. Die außerhalb des Meßbereichs der einzelnen Beobachter liegenden extrapolierten Werte sind in Klammern gesetzt.

Tabelle 2[1]).

| Beobachter | 0,30 $\mu$ | 0,45 $\mu$ | 0,55 $\mu$ | 0,65 $\mu$ | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Diese Arbeit . . . | 3079,7 | 2962,8 | (2935,2) | (2919,9) | (2883,5) |
| Cuthbertson . . | (3095,8) | 2963,7 | 2935,09 | 2919,9 | (2885,4) |
| Koch . . . . . | 3081,5 | 2964,7 | (2936,6) | (2920,0) | (2880,5) |
| Traub . . . . . | 3076,98 | 2960,38 | 2931,76 | (2915,67) | (2876,13) |
| Quarder . . . . | 3080,31 | 2968,96 | 2939,51 | (2922,57) | (2879,87) |

*b) Die Edelgase.* Die zu den Messungen verwandten Edelgase wurden uns entgegenkommenderweise von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. zur Verfügung gestellt, der ich dafür meinen besten Dank ausdrücke. Sie waren nicht vollkommen rein; im Xenon befanden sich noch Spuren von Krypton und umgekehrt. Da der Beimengungsgrad des einen im anderen annähernd bekannt war, konnten die Brechungs-

[1]) Vgl. auch Wien-Harms, Bd. 19, S. 84, Tabelle 2.

verhältnisse für die reinen Komponenten ermittelt werden. Beim *Krypton* wurden zwei verschiedene Gassendungen untersucht, wobei sich keine Abweichungen ergaben, die den Bereich der Fehlergrenze (2 Einheiten der 7. Dezimale) überschritten hätten.

Die Messungen wurden ins UV. bis 2144 bzw. 2026 Å und nach dem Rot bis zu 5086 Å ausgedehnt. Sie greifen also in das von Cuthbertson durchforschte Gebiet[1]) (4800 bis 6708 Å) hinein und stimmen hier mit dessen Ergebnissen recht gut überein. Auch werden durch die aufgestellte Formel die gesamten Cuthbertsonschen Werte gut wiedergegeben. Die angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte aus acht Einzelmessungen; der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwertes liegt unter 0,02%, das entspricht etwa einer Einheit der 7. Dezimale. Die Unsicherheit des Absolutwertes jedoch ist bei einer Unsicherheit der Angabe über die Xenonbeimischung von 0,3% bedeutend größer und beträgt etwa ± 3 Einheiten der 7. Dezimale auf ± 0,1% Xenonbeimengung.

Tabelle 3.

| | | Krypton | | | Xenon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $\lambda$ in Å | $(n_0-1)\cdot 10^7$ gemessen | $(n_0-1)\cdot 10^7$ berechnet | $\Delta\cdot 10^7$ = ber. − gem. | $(n_0-1)\cdot 10^7$ gemessen | $(n_0-1)\cdot 10^7$ berechnet | $\Delta\cdot 10^7$ = ber. − gem. |
| 1 | 6707,84 | 4253,3 | 4253,3 | 0 | 6973,0 | 6978,4 | + 5,4 |
| 2 | 6438,47 | 4258,0 | 4259,1 | + 1,1 | 6987,0 | 6991,0 | + 4,0 |
| 3 | 5790,66 | 4276,1 | 4276,2 | + 0,1 | 7027,5 | 7029,4 | + 1,9 |
| 4 | 5769,60 | 4276,5 | 4276,8 | + 0,3 | 7029,0 | 7030,9 | + 1,9 |
| 5 | 5460,72 | 4287,4 | 4287,7 | + 0,3 | 7054,9 | 7055,1 | + 0,2 |
| 6 | 5209,29 | 4297,8 | 4297,8 | 0 | 7079,0 | 7078,1 | − 0,9 |
| 7 | 5085,82 | 4303,4 | 4303,4 | 0 | 7092,5 | 7090,5 | − 2,0 |
| 8 | 4799,91 | 4318,1 | 4318,2 | + 0,1 | 7128,5 | 7123,5 | − 5,0 |
| 9 | 5085,82 | 4303,3 | 4303,4 | + 0,1 | 7092,5 | 7090,5 | − 2,0 |
| 10 | 4799,91 | 4317,9 | 4318,2 | + 0,3 | 7125,7 | 7123,5 | − 2,2 |
| 11 | 4413,04 | 4340,7 | 4343,1 | + 2,4 | 7176,9 | 7180,9 | + 4,0 |
| 12 | 3403,65 | 4461,0 | 4458,6 | − 2,4 | 7448,1 | 7449,4 | + 1,3 |
| 13 | 2980,62 | 4551,7 | 4551,2 | − 0,5 | 7673,3 | 7672,3 | − 1,0 |
| 14 | 2836,9 | 4595,5 | 4594,3 | − 1,2 | 7782,9 | 7780,2 | − 2,7 |
| 15 | 2748,67 | 4626,1 | 4625,0 | − 1,1 | 7861,0 | 7857,3 | − 3,7 |
| 16 | 2573,04 | 4699,0 | 4698,0 | − 1,0 | 8050,4 | 8045,3 | − 5,1 |
| 17 | 2329,27 | 4837,9 | 4837,5 | − 0,4 | 8427,8 | 8422,9 | − 4,9 |
| 18 | 2265,03 | 4884,9 | 4884,7 | − 0,2 | 8558,9 | 8556,8 | − 2,1 |
| 29 | 2194,62 | 4942,1 | 4943,5 | + 1,4 | 8724,3 | 8728,1 | + 3,8 |
| 20 | 2144,39 | 4988,1 | 4990,5 | + 2,4 | 8861,1 | 8869,5 | + 8,4 |
| 21 | 2025,5 | 5124,1 | 5123,4 | − 0,7 | | | |

Die gemessenen Werte Nr. 1 bis 8 stammen von Cuthbertson.

[1]) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 15, Tabelle 2, 1910.

*Formeln*:

(1.) *Krypton*:

$$(n_0 - 1) = \frac{0{,}49434 \cdot 10^{27}}{(5892{,}2 \cdot 10^{27} - \nu^2)} + \frac{6{,}3599 \cdot 10^{27}}{(18989 \cdot 10^{27} - \nu^2)}; \quad \begin{matrix} \lambda_1 = 1235{,}9\ \text{Å}, \\ \lambda_2 = 688{,}4\ \text{Å}. \end{matrix}$$

(2.) *Xenon*:

$$(n_0 - 1) = \frac{0{,}55972 \cdot 10^{27}}{(4165{,}4 \cdot 10^{27} - \nu^2)} + \frac{8{,}0686 \cdot 10^{27}}{(14694 \cdot 10^{27} - \nu^2)}; \quad \begin{matrix} \lambda_1 = 1469{,}9\ \text{Å}, \\ \lambda_2 = 782{,}7\ \text{Å}. \end{matrix}$$

Beim *Xenon* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Die Werte für 5086 Å und 4800 Å stimmen nicht so gut wie beim Krypton mit den Cuthbertsonschen Werten überein; auch gibt die aufgestellte Formel diese Werte nicht so gut wieder. Jeder Wert für das Brechungsvermögen ist der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen; der wahrscheinliche Fehler liegt unter 0,03 %, das entspricht etwa 2 bis 3 Einheiten der 7. Dezimale. Die Unsicherheit des Absolutwertes ist wiederum bedeutend größer; es gelten etwa die gleichen Verhältnisse wie beim Krypton.

Die Versuchsergebnisse gehen aus vorstehender Tabelle 3 hervor. Sie wurden dazu verwendet, die Konstanten einer zweigliedrigen Dispersionsformel vom Sellmeyerschen Typus zu errechnen, indem die Frequenz der Resonanzlinie als eine Eigenwellenlänge eingesetzt und ein zweites kurzwelligeres $\lambda_2$ als Unbekannte behandelt wurde[1]). Die Formeln (1) und (2) sind mit den aus optischen Messungen[2]) bekannten Resonanzwellen gewonnen. Die nach ihnen errechneten Werte sowie die Abweichungen der errechneten gegen die gemessenen Werte sind neben den gemessenen Werten wiedergegeben; die Werte 1 bis 8 sind von Cuthbertson erhalten.

### *§ 4. Diskussion der Versuchsergebnisse.*

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß beim Krypton sowohl wie beim Xenon die Abweichungen der aus den Formeln errechneten gegen die gemessenen Werte zum Teil größer sind als die Fehlergrenze, und beim Xenon bedeutend über diese hinausgehen. Auffallend ist der bei beiden Gasen nach der kurzwelligen Seite hin auftretende Gang der errechneten gegen die gemessenen Werte.

In Tabelle 4 sind noch einmal die Konstanten der Formel:

$$(n_0 - 1) = \frac{C_1}{(\nu_1^2 - \nu^2)} + \frac{C_2}{(\nu_2^2 - \nu^2)},$$

---

[1]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 1924; auch Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XX, S. 626, Tabelle 17. Berlin 1928. — [2]) J. H. Abbink u. H. B. Dorgelo ZS. f. Phys **47**, 221, 1928; auch Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XX, S. 626, Tabelle 17. Berlin 1928.

wie sie sich aus der vorliegenden Arbeit und aus Cuthbertsons Messungen ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Gas | $C_1 \cdot 10^{27}$ | $C_2 \cdot 10^{27}$ | $p_1^*$ | $p_2^*$ | $\lambda_1$ in Å | $\lambda_2$ in Å | $(n_0 - 1)_\infty$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kr | 0,49434 | 6,3599 | 0,454 | 5,84 | 1235,9 | 688,4 | 4188,3 | Diese Arbeit |
| Kr | — | 5,3445 | — | 4,90 | — | 840 | 4185,9 | Cuthbertson |
| Xe | 0,55972 | 8,0686 | 0,514 | 7,41 | 1469,9 | 782,7 | 6834,8 | Diese Arbeit |
| Xe | — | 6,1209 | — | 5,61 | — | 1001 | 6817,7 | Cuthbertson |

* $p_1$ und $p_2$ geben die Resonatorenstärke an.

Die aus der zweigliedrigen Formel sich ergebenden Absorptionsfrequenzen sind kurzwelliger als die wirklichen Absorptionsfrequenzen, die aus Messungen von Cuthbertson[1]) bekannt sind. Die Absorption beginnt beim Krypton sowohl wie beim Xenon bei $\lambda = 903{,}7$ Å; das Maximum liegt beim Krypton wahrscheinlich auf der langwelligen Seite von 687 Å (etwa bei $\lambda = 780$ Å), beim Xenon nicht weit von $\lambda = 858$ Å. Wentzel[2]) weist darauf hin, daß in der Quantentheorie der Dispersion das Korrespondenzprinzip auf eine Abweichung von der klassischen Dispersionsformel hindeutet. Er führt aus, daß aus Messungen auf der roten Seite der Absorptionsserie nach der klassischen Formel falsche Absorptionsfrequenzen erhalten werden, die zu sehr nach der ultravioletten Seite hin liegen. Dieser Hinweis, der z. B. schon seine Bestätigung beim Helium gefunden hat, würde auch durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden. Die Darstellung der Versuchsergebnisse durch eine eingliedrige Formel (Cuthbertson) dagegen führt zu längerwelligen Absorptionsfrequenzen, die außerhalb des wirklichen Absorptionsbereiches liegen. Eine zweigliedrige Formel zeigt sich also beim Xenon und Krypton einer eingliedrigen wesentlich überlegen, was bei den leichten Edelgasen Helium und Argon nicht der Fall ist.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Privatdozent Dr. M. Rusch† begonnen und im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Dieselhorst bin ich für die wohlwollende Unterstützung meiner Arbeit, und Herrn Dr. A. Wendt für manchen guten Rat zu Dank verpflichtet.

*Braunschweig*, im September 1935.

[1]) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 650, 1927. — [2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **29**, 306, 1924.

# Nachweis von Raumladungen und Ionisierungsvorgängen in Öl mittels einer Strömungsanordnung.

Von **Karl Christ** in Berlin.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1935.)

Nachweis der Entstehung positiver Ladung an der Grenzfläche Öl-Metall. Nachweis der Entstehung von Raumladungen bei der Stromleitung in Öl und ihre Messung. Die Ursachen des Stromes: Ionenbildung im Öl *und* Entstehung von Ionen an der Grenzfläche Metall-Öl. Über Messung der Ionenbeweglichkeit mit der Strömungsmethode und mittels einer Wechselspannungsmethode.

## *I. Einleitung und Allgemeines.*

Die Methode der Strömung senkrecht zum elektrischen Feld, die bei Gasen zur Messung der Ionenbeweglichkeit benutzt wird[1]), wird in dieser Arbeit auf dielektrische Flüssigkeiten angewendet. Durch den Zwischenraum einer konzentrischen Zylinderelektrodenanordnung, an welche die elektrische Spannung angelegt wird, strömt die Flüssigkeit parallel zur Zylinderachse. Ein elektrischer Ladungsträger im Raum zwischen den Elektroden beschreibt eine Bahnkurve ($x = f(\varrho)$), die durch die Überlagerung seiner Bewegung mit der Strömung der Flüssigkeit und seiner Bewegung infolge des elektrischen Feldes bestimmt wird.

In einem Achsensystem, das in eine Ebene durch die Zylinderachse gelegt wird, sollen $x$ und $\varrho$ den Ort eines Ladungsträgers angeben (Fig. 1).

$\varrho = r$ ist der Halbmesser des Innenzylinders,

$\varrho = R$ ist der Halbmesser des Außenzylinders,

$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(\varrho)$ ist die Feldstärke in Volt/cm, $\mathfrak{E} = \dfrac{U}{\ln \dfrac{R}{r} \cdot \varrho}$ für die Zylinderelektrodenanordnung, wenn eine Feldverzerrung durch Raumladungen vernachlässigt werden kann.

$\dfrac{d\varrho}{dt} = v = k\mathfrak{E} = v(\varrho)$ ist die Geschwindigkeit des Ladungsträgers in Richtung des Feldes,

$k\left(\dfrac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \dfrac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$ ist die Beweglichkeit der Ionen,

$\dfrac{dx}{dt} = v_s = v_s(\varrho)$ ist die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit.

---

[1]) E. Schweidler in Wien-Harms, Handb. d. Exper.-Phys. **13** [1].

Die Richtung der Bewegung des Trägers an der Stelle $x$, $\varrho$ ist bestimmt durch $\mathrm{d}x/\mathrm{d}\varrho$.

$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\varrho} = \frac{v_s(\varrho)}{v(\varrho)}$ ist die Differentialgleichung der Bahnkurve. Wenn $v(\varrho) = k\mathfrak{E}(\varrho) = \frac{kU}{\varrho \ln \frac{R}{r}}$ gesetzt wird, ist deren Lösung

$$x - x_0 = \frac{\ln \frac{R}{r}}{kU} \int_{\varrho_0}^{\varrho} v_s(\varrho) \cdot \varrho \cdot \mathrm{d}\varrho.$$

$x_0$, $\varrho_0$ ist der zunächst willkürliche Anfangspunkt. Da $v_s(\varrho) \cdot (\varrho \cdot 2\pi) \cdot \mathrm{d}\varrho = \mathrm{d}\Phi(\varrho)$ die sekundliche Durchflußmenge durch den Kreisring mit den Radien $\varrho$ und $\varrho + \mathrm{d}\varrho$ darstellt (siehe Fig. 1), ergibt sich für den Auftreffpunkt der Bahnkurve an der Außenelektrode $(x_a, R)$

$$x_a - x_0 = \frac{\ln \frac{R}{r} \Phi_{\varrho_0, R}}{kU\,2\pi},$$

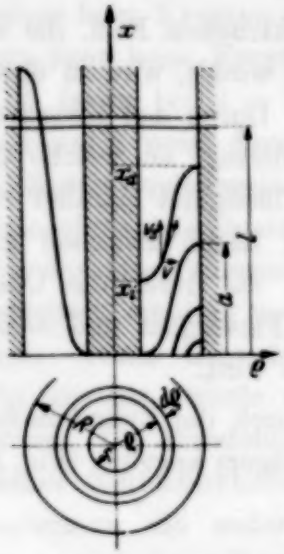



Fig. 1. Ionenbahnen bei Strömung.

wobei $\Phi_{\varrho_0, R}$ die sekundliche Durchflußmenge durch einen Kreisring mit den Radien $\varrho_0$ und $R$ bedeutet. Für den Ausgangspunkt $x_0 = 0$, $\varrho_0 = 0$ wird also die „Abfanglänge"

$$a = \frac{\ln \frac{R}{r} \cdot \Phi}{kU \cdot 2\pi},$$

wenn $\Phi$ das Durchflußvolumen je sec, die „Fördermenge" darstellt.

Der Abstand des Auftreffpunktes an der einen Elektrode vom Ausgangspunkt eines Ladungsträgers an der anderen Elektrode ist also unabhängig vom Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit über den Querschnitt, soweit der Verlauf stetig ist, sondern nur von der Durchflußmenge je Zeiteinheit abhängig. Hat die Meßelektrode die Länge 1, so wird bei Werten der Fördermenge und der an den Elektroden liegenden Spannung, bei denen $x_a - x_i \geqq l$ wird, keine Ladung mehr von der Gegenelektrode auf die Meßelektrode gelangen, der Strom über die Meßelektrode also kleiner sein, als wenn die Flüssigkeit nicht strömt, und zwar um den Anteil, der durch Ladungsaustritt aus der Gegenelektrode zustande kommt (der Strom wird aber aus anderen Gründen, wie unten gezeigt wird, größer bei Strömung).

Voraussetzung für die obige Ableitung ist laminare Strömung. Die Strömungsgeschwindigkeitsverteilung über den Elektrodenabstand wird dann parabelähnlich. Die Ionenbahnen haben etwa den in Fig. 1 dargestellten Verlauf.

## *II. Die Strömungsapparatur.*

Die aus diesen Betrachtungen sich ergebenden Gesichtspunkte waren maßgebend für den Bau der Strömungsapparaturen. Umfangreiche Voruntersuchungen wurden mit verschiedenen Apparaturen durchgeführt, bei denen die „Strömungselektroden" in Glasrohrleitungen eingebaut waren. Sie ergaben, daß für eine brauchbare Strömungsapparatur die folgenden Bedingungen erfüllt sein müssen:

1. Die durch den Elektrodenzwischenraum fließende Flüssigkeit muß homogen in bezug auf Leitfähigkeit sein.

2. Zur Vermeidung von Ladungszufuhr auf die Elektroden darf die Flüssigkeit nicht vor Eintritt in den Elektrodenzwischenraum längs festen Wänden geströmt sein.

3. Wenn eine Aufladung der Flüssigkeit beim Durchströmen der Elektroden stattfindet, muß diese Ladung rasch wieder verschwinden können.

4. Die Strömung muß wirbelfrei sein.

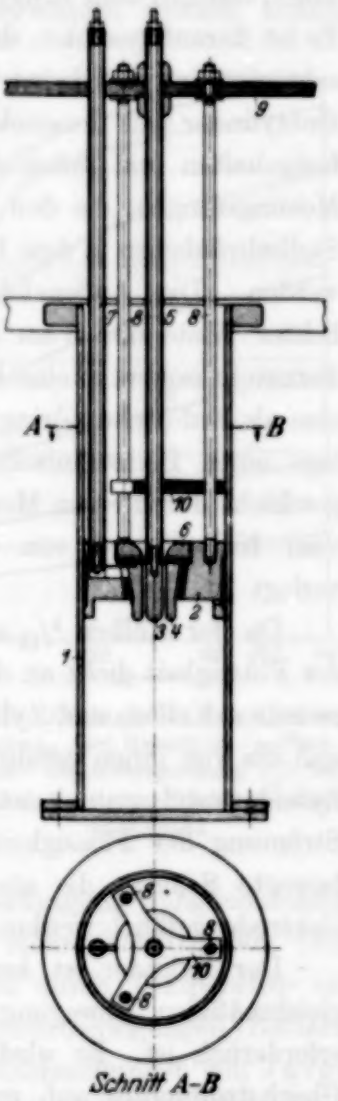


Fig. 2. Strömungsapparatur.

Die nach diesen Gesichtspunkten gebaute Strömungsapparatur ist in Fig. 2 dargestellt. Ein Messingkolben [2] ist als Zylinderelektrodenanordnung ausgebildet. Er ist in einen unten geschlossenen Messingzylinder [1] (70 mm Durchmesser) eingeschliffen. Der Messingzylinder enthält die Flüssigkeit und wird gehoben bzw. gesenkt, während der Kolben festgehalten wird; dadurch strömt die Flüssigkeit durch den Elektrodenzwischenraum mit der mittleren Geschwindigkeit $\overline{v_s} = u \frac{Q}{q}$ nach oben ($\wedge$)

bzw. nach unten ($\vee$). [$u$ (cm/sec) ist die Hubgeschwindigkeit des Zylinders; $Q$ (cm$^2$) die Fläche der Zylinderbohrung; $q$ (cm$^2$) die Querschnittfläche des Elektrodenzwischenraums.] Der Kolben hängt an drei Messingstangen [8], die an einer Pertinaxplatte [9] angeschraubt sind. Diese trägt also die ganze Apparatur. Die Innenelektrode [3] ist ein 3 cm langer Zylinderstab aus Cu bzw. V 2 A-Stahl. Der Durchmesser ist 8 mm. Sie wird durch einen eingeschraubten Messingdraht, der, mit Bernstein isoliert, durch den Erdzylinder der Innenelektrode [5] (8 mm Durchmesser) zur Strommeßapparatur führt, fest mit dem Erdzylinder über einen Bernstein-Isolierring verbunden. Es ist darauf geachtet, daß die Stoßstelle Elektrode-Bernstein-Erdzylinder sehr glatt ist, daß keine Störung in der laminaren Strömung entsteht. Der Erdzylinder mit Innenelektrode ist in einer Bohrung der Pertinaxplatte festgehalten und unten durch einen Halter aus Bernstein [10] gegen die Messingstangen, die den Kolben tragen, abgestützt und kann durch drei Stellschräubchen in dem Halter in die Bohrung der Außenelektrode zentriert werden. Die Außenelektrode [4], ein V 2 A-Stahlzylinder mit 12 mm lichter Weite und 3 cm Länge ist (nach später erfolgtem Umbau) durch Bernstein isoliert in eine konische Bohrung des Kolbens gesteckt und durch eine als Erd-(Schutz-)ring dienende Messingverschraubung [6] bei Zwischenlage eines Bernsteinisolierringes festgehalten. Die Elektrodenzuführung geschieht durch einen Messingdraht, der, durch Bernstein isoliert, in einem vom Kolben und von der Pertinaxplatte gehaltenen Messingrohr [7] verlegt ist.

Da der Kolben $^1/_{10}$ mm Spiel im Zylinder hat, werden die Schichten der Flüssigkeit dicht an der Zylinderwand bei der Bewegung des Zylinders zwischen Kolben und Zylinder durchströmen (das „Schwimmen" besorgen) und die von ihnen geführte Ladung der elektrischen Doppelschicht an der Zylinderwand mitnehmen. Dann kann als Wandschicht bei laminarer Strömung der Flüssigkeit nur eine mit äußerst kleiner Geschwindigkeit bewegte Schicht, die am Kolbenboden entlanggleitet, gegen die Außenelektrode geführt werden.

Der Zylinder ist kardanisch aufgehängt, was zur Erreichung einer gleichmäßigen Bewegung (kein Klemmen und „Fressen" des Kolbens) erforderlich ist. Er wird mittels Schnurzug über Seilrollen durch einen Gleichstrommotor auf- und abwärts bewegt. Die Umdrehungszahl $n$ des Motors wird an einem Fliehkrafttourenzähler, der mit dem Motor gekuppelt ist, abgelesen ($n = 30$ bis 4000 Umdr./Min.). Die Hubgeschwindigkeit des Zylinders wurde durch Eichung festgestellt zu $u = n \cdot (5{,}19 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$ cm/sec.

### *III. Die Meßeinrichtungen.*

Wegen der Kleinheit der Ströme (im Sättigungs- und Ohmschen Gebiet bei reinen dielektrischen Flüssigkeiten) und der Kürze der Zeit, die zu ihrer Messung gegeben ist (einige Sekunden die kürzeste Zylinderhubzeit) erforderte die Strommessung eine Meßeinrichtung, die möglichst hohe Empfindlichkeit bei kurzer Einstellzeit gibt.

Zur Strommessung wurde daher ein Elektronenröhrengleichstromverstärker gebaut, bei dem als Anzeigeinstrument ein weniger empfindliches, sich rasch einstellendes Spiegelgalvanometer verwendet werden konnte ($3{,}3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt.; 3 sec bei aperiodischer Einstellung). In letzter Zeit sind in der Literatur sehr viele Arbeiten über Gleichstromverstärkung erschienen, in denen über die Bedingungen, Art und Ursache von Störungen und die dadurch gegebenen Grenzen und Schaltungen zur Erweiterung der Grenzen beider Gleichstromverstärkung zu Meßzwecken berichtet wird. Sehr vollkommene Literaturangaben macht Müller[1]). Hier soll deshalb nur soweit auf die Gesichtspunkte zum Bau des Gleichstromverstärkers eingegangen werden, als es zur Beschreibung einer besonderen Methode zur Herabsetzung von Schwankungen des Anodenstroms und damit zur Steigerung der Meßempfindlichkeit notwendig erscheint. Diese Schwankungen des Anodenstroms von etwa $10^{-9}$ bis $10^{-8}$ Amp. haben ihre Ursache im Mechanismus der Glühelektronenerzeugung (ungleichmäßige Emission: Funkel- und Schroteffekt), in der Röhrenkonstruktion (Aufladung der Glaswand, Inkonstanz der Isolation durch Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen) und in äußeren Betriebsbedingungen (Batteriespannungs- und Widerstandsschwankungen). Untersuchungen von Jaeger und Kussmann[2]) an Bleisammlern ergaben, daß unregelmäßige Spannungsschwankungen von etwa $10^{-2}\,^0/_{00}$ auftreten. Dazu kommt das zeitliche Ab-

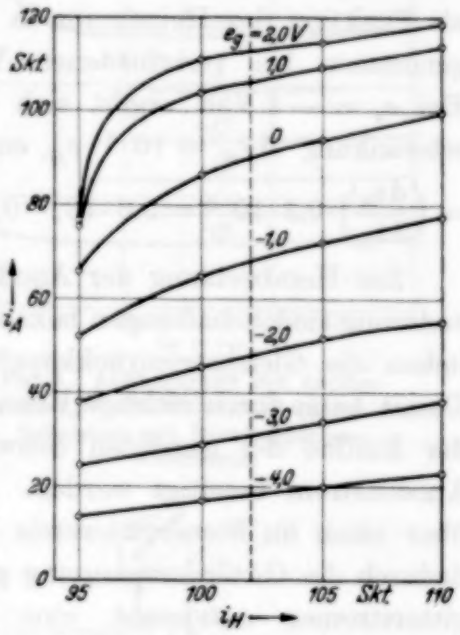



**Fig. 3. Abhängigkeit des Anodenstroms $i_A$ vom Heizstrom $i_H$ (Parameter: Gittervorspannung $e_g$) bei der Schaltung ohne Rückkopplungswiderstand.**

[1]) Fr. Müller, ZS. f. phys. Chem. (A) **155**, 451, 1931. — [2]) R. Jaeger u. A. Kußmann, Phys. ZS. **28**, 645, 1927.

sinken der Spannung mit der Entladung. Hier wurden die Einflüsse der Spannungsänderungen der verschiedenen Batterien auf den Anodenstrom untersucht. Von sehr kleinem Einfluß zeigen sich die Änderungen der Anoden- und Raumladegitterbatterien. Die Änderung des Anodenstroms bei einer Änderung der Anodenspannung $\Delta e_a = 10^{-5} \cdot e_a$ ist $\Delta i_a = \frac{\Delta e_a}{R_i}$ $= \frac{10^{-5} \cdot 6}{3 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-9}$ Amp. ($e_a$ = Anodenspannung, $R_i = \frac{\Delta e_a}{\Delta i_a}$ = innerer Widerstand). Sehr viel größer aber ist der Einfluß der Änderung der Heizbatteriespannung. Bei der hier benutzten Röhre wurde der Anodenstrom als Funktion des Heizstroms in der Umgebung des Betriebspunktes aufgenommen bei verschiedenen Werten der Gittervorspannung (Fig. 3). Bei $e_g = -1$ Volt ergibt sich daraus für eine Heizbatteriespannungsschwankung $\Delta e_H = 10^{-5} \cdot e_H$ eine Schwankung des Anodenstromes $\Delta i_a$ $= \left(\frac{\mathrm{d}\, i_a}{\mathrm{d}\, i_H}\right) \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-5} = 5{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-5} = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp. ($i_H = 0{,}5$ Amp.)

Zur Herabsetzung der Anodenstromschwankung infolge Heizbatterieänderung sind Schaltungen bekannt. Hier wird ein Schritt weitergegangen, indem die Gleichstromrückkopplungsschaltung (Fig. 4) angewendet wird. Damit kann durch richtige Bemessung des Rückkopplungswiderstandes $R_R$ der Einfluß der gesamten Schwankungen des Emissionsstroms auf den Anodenstrom beseitigt werden. Es wird dabei der Raumladegitterstrom über einen im Steuergitterkreis liegenden Widerstand ($R_R$) geführt und dadurch die Gittervorspannung geändert. Einer Zunahme des Raumladegitterstromes entspricht eine Zunahme der negativen Steuergittervorspannung. Ändert sich bei der Raumladegitterröhre die Emission, so ändern sich Anoden- und Raumladegitterstrom im selben Sinne. Kleine Emissionsänderungen bringen eine Parallelverschiebung der Anoden- und Raumladegitterstrom-Kennlinien (Fig. 4). Wird der Rückkopplungswiderstand so gewählt, daß die Änderung des Raumladegitterstromes eine solche Änderung der Steuergittervorspannung hervorruft, welche die Änderung des Anodenstroms gerade kompensiert, dann wird der Anodenstrom unabhängig von Emissionsschwankungen. Aus den aufgenommenen Kennlinien bei zwei verschiedenen Werten des Heizstromes (ohne Rückkopplung) läßt sich der Rückkopplungswiderstand näherungsweise bestimmen. Es muß $\Delta i_R \cdot R_R = \Delta e_g$ sein (Fig. 4). In Fig. 5 ist die Abhängigkeit des Anodenstromes vom Heizstrom bei richtig gewähltem Rückkopplungswiderstand dargestellt. Die Kurven durchlaufen ein sehr flaches Minimum. Am einfachsten bestimmt man den richtigen Wert des Rückkopplungs-

widerstandes folgendermaßen: Man schaltet einen Widerstand $R_R$ ein und sucht durch Änderung des Heizstromes das Minimum des Anodenstromes. Dann ändert man $R_R$ so lange, bis das Minimum des Anodenstromes beim betriebsmäßigen Wert des Heizstromes liegt.

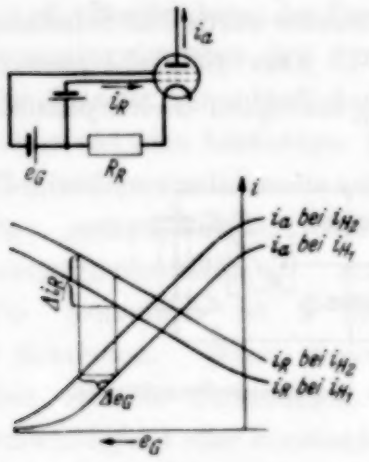



Fig. 4. Gleichstromrückkopplung. Anodenstrom- und Raumladegitterstrom-Kennlinien bei kleiner Emissionsänderung.

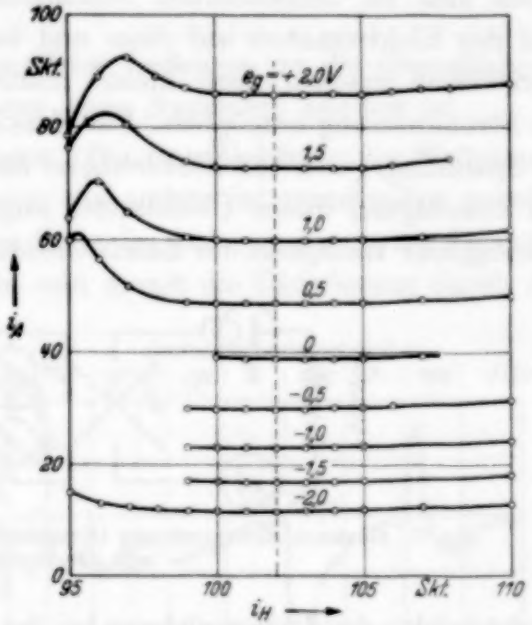



Fig. 5. Abhängigkeit des Anodenstroms $i_A$ vom Heizstrom $i_H$ bei der Schaltung mit Rückkopplungswiderstand.

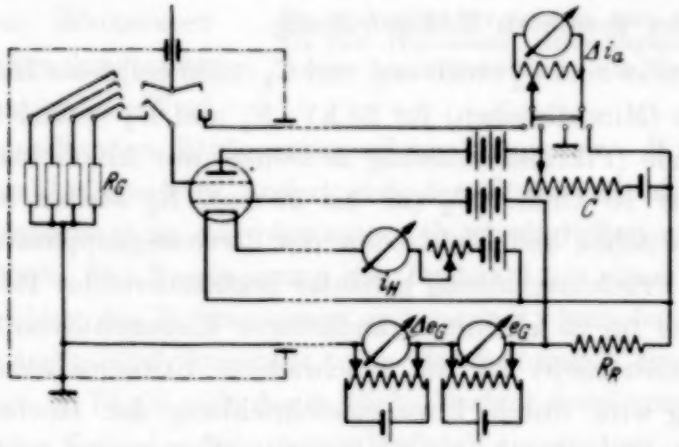



Fig. 6. Strommeßeinrichtung.

Den Aufbau der gesamten Strommessungseinrichtung zeigt Fig. 6. Sie hat einen Gesamtmeßbereich von etwa $10^{-14}$ bis $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp.

Als Spannungsquellen bis 1000 Volt werden Bleisammlerbatterien benutzt und zur Spannungsmessung ein 10 Ohm-Instrument mit Vorwiderständen oder ein elektrostatisches Multizellularvoltmeter mit Meß-

bereich 1500 Volt. Schwierigkeiten machte, wie allgemein bei Strommessung mit Elektrometer, die Verwendung höherer Spannungen am Meßobjekt wegen ihrer ungenügenden Konstanz. Die Spannungsänderungen verteilen sich im umgekehrten Verhältnis der Kapazität des Meßobjektes und des Elektrometers auf diese und bei der Kleinheit der Kapazität des Verstärkers machen auch kleine relative Schwankungen der Spannung die Strommessung unmöglich. Für Messung mit Hochspannungsgleichrichter als Spannungsquelle und Elektrometer als Strommesser wurde eine Schaltung zur Beseitigung dieses Übelstandes angegeben[1]). Aber die nicht ganz zu beseitigende Welligkeit der durch Gleichrichtung erzeugten Gleichspannung

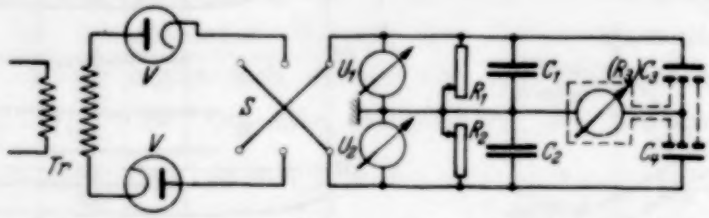



Fig. 7. Gesamte Meßanordnung (Kompensation der Spannungsschwankungen und der Welligkeit).

macht infolge der Audionwirkung bei der Strommessung durch Gleichstromverstärker diese Methode unmöglich. Sehr geeignet zur Messung mit Gleichstromverstärker und Elektrometer bei Hochspannung zeigt sich die einfache Kapazitätsbrückenschaltung, die ja frequenzunabhängig ist. Fig. 7 zeigt den Aufbau der gesamten Meßanordnung.

In der Brücke sind $C_1$ (4500 cm) und $C_2$ (4250 cm) feste Hochspannungskondensatoren (Minosflaschen) für 25 kV, $R_1$ und $R_2$ veränderbare Flüssigkeitswiderstände (Pikrinsäurelösung in Benzol mit Alkoholzusatz) von der Größe $10^7$ bis $10^8$ Ohm. $C_3$ (20 bis 30 cm), $R_3$ stellen Kapazität und Widerstand zwischen den Elektroden der Strömungsapparatur dar. $C_4$ ist ein für diese Brückenschaltung gebauter hochisolierender Hochspannungsluftkondensator für 25 kV mit veränderbarer Kapazität von 10 bis 50 cm. Das Brückeninstrument ist die beschriebene Strommeßeinrichtung. Die Hochspannung wird durch Einweggleichrichtung der Hochspannung des Transformators ($Tr$) durch die Glühventile ($V$) erzeugt und kann durch den Hochspannungsumschalter ($S$) umgepolt werden.

Die Bedingung für die abgeglichene Brücke ist

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_3}{C_4} = \frac{R_2}{R_1}.$$

[1]) A. Jodlbauer, ZS. f. Phys. **92**, 116, 1934.

$R_3$ ist um mehrere Größenordnungen größer als $R_2$, deshalb spielt es für die Abgleichung keine Rolle. Die Spannungsmessung an der Probe erfolgt durch elektrostatische Hochspannungsvoltmeter (Starke-Schröder, Meßbereiche 5, 10, 15, 25 kV).

### *IV. Nachweis der Entstehung positiver Ladungen an der Grenzfläche Transformatoröl-Metall, wenn keine Spannung angelegt ist.*

*1. Beschreibung der Erscheinungen.* Die eine Elektrode der Strömungsapparatur ist über den Strommesser, die andere ist unmittelbar geerdet. Der Antriebsmotor läuft durch Einstellung der Ankerspannung am Potentiometer auf eine bestimmte Drehzahl und damit die Ölströmung durch den Elektrodenzwischenraum auf die entsprechende Strömungsgeschwindigkeit an. Die Anlaufzeit ist 2 bis 3 Sekunden. Nach dieser Zeit ist die Strömungsgeschwindigkeit also konstant. Sobald die Flüssigkeit in Bewegung kommt, zeigt der Strommesser einen Ausschlag. Der Strom steigt rasch zu einem Höchstwert und nimmt dann langsamer gegen einen stationären Wert bei der entsprechenden Strömungsgeschwindigkeit ab. Wird jetzt eine größere Drehzahl eingestellt, ändert sich der Strom mit der Zeit wieder über einen Höchstwert zu dem der neuen Geschwindigkeit entsprechenden stationären Wert. Bei Verringerung der Drehzahl um einen festen Betrag geht der Ausschlag des Strommessers erst rascher, dann langsamer zurück und wird wieder zeitlich konstant. Die Erscheinungen sind vollkommen reproduzierbar. In Fig. 8 wird der zeitliche Verlauf des Stromes dargestellt. Dabei ist auf der Zeitachse kein fester Maßstab eingehalten, weil die Zeiten beim Ablesen der Stromwerte nicht zahlenmäßig bestimmt wurden. Meist hat der Strom in 10 bis 30 sec den stationären Wert erreicht. Die Strömungsgeschwindigkeit, bei der die Stromzeitkurve aufgenommen wurde, ist über den Kurven durch die Drehzahl $n$ des Motors angegeben. Die Zeichen $\wedge$ und $\vee$ bedeuten die Strömungsrichtung. Bei Strömungsrichtung $\wedge$ (von unten nach oben) tritt das Öl unmittelbar in den Elektrodenzwischenraum

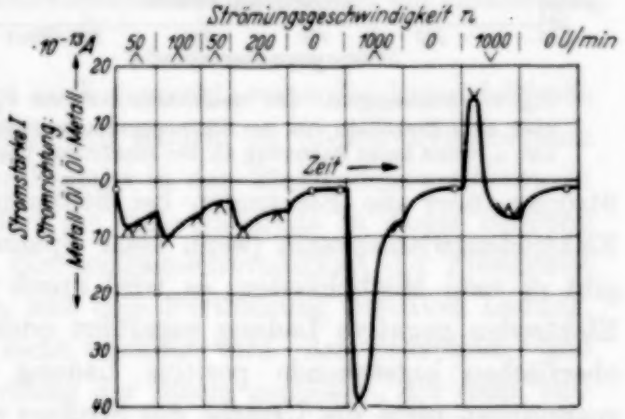



Fig. 8. Verlauf des Stromes über eine Elektrode mit der Zeit (Parameter: Strömungsgeschwindigkeit $n$), wenn keine Spannung an den Elektroden liegt.

ein, bei Strömungsrichtung ∨ (von oben nach unten) strömt es längs der Oberfläche des Erdzylinders, ehe es zur Elektrode gelangt. Das hat Einfluß auf den Stromverlauf. Die Erklärung wird unten gegeben. Wenn der positive Strom die Richtung Erde–Strommesser–Meßelektrode–Flüssigkeit–Erde hat — zur Abkürzung M–F (Metall–Flüssigkeit) —, werden die Meßwerte nach unten, bei der entgegengesetzten Richtung nach oben aufgetragen.

In Fig. 9 wurden die stationären Stromwerte $I_{sn}$ aus den Stromzeitkurven über den zugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten $n$ aufgetragen.

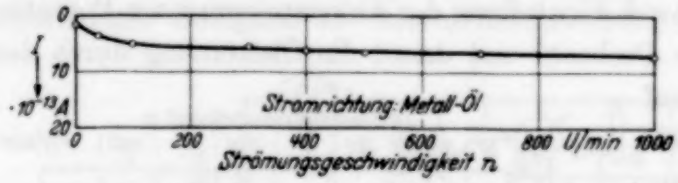



Fig. 9. Abhängigkeit des stationären Stromes $I_{sn}$ über eine Elektrode von der Strömungsgeschwindigkeit $n$, wenn keine Spannung an den Elektroden liegt.

Diese Kurve $I_{sn} = f(n)$ zeigt Sättigungscharakter. Der Sättigungsstrom ist etwa $10^{-12}$ Amp.

*2. Untersuchungen der Ursache des Stromes.* Für das Zustandekommen von Strömen über die Elektroden bei Strömung der Flüssigkeit durch den Elektrodenzwischenraum (wenn keine Spannung an den Elektroden liegt) gibt es zwei Möglichkeiten: es wird durch die Flüssigkeitsströmung den Elektroden negative Ladung zugeführt oder es wird an den Elektrodenoberflächen entstehende positive Ladung fortgetragen. Daß Thermospannungen nicht die Ursache des Stromes sein können, ergibt sich schon eindeutig aus dem Verlauf der Stromzeitkurven (Fig. 8). Die im folgenden dargestellten Überlegungen und Untersuchungen zeigen, daß die Ursache des Stromes die Entstehung positiver Ladung an der Grenzfläche Metall-Öl ist.

a) Das Öl selbst ist (wegen der ganzmetallischen Umhüllung) nach langer Ruhezeit bestimmt elektrisch neutral. Eine Ladungszufuhr könnte dann nur so stattfinden, daß ein Belag einer elektrischen Doppelschicht an der Zylinderwand durch den Kolben bei der Bewegung des Zylinders abgekratzt und von der Flüssigkeitsströmung gegen die Elektroden geführt wird. Bei solcher Annahme ist aber der Verlauf der Stromzeitkurven bei Beginn der Strömung oder bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (das Durchlaufen eines Höchstwertes) nicht erklärbar.

b) Ursprünglich war nur die Innenelektrode als Meßelektrode ausgebildet (gegen Erde hochisoliert und im homogenen Feld begrenzt). Wenn eine Ladungszufuhr stattfinden würde, dadurch, daß der Kolben einen Belag der Doppelschicht an der Zylinderwand abkratzt, müßte die Außenelektrode einen sehr viel größeren Strom aufnehmen als die Innenelektrode,

weil die Flüssigkeit laminar strömt. Die Außenelektrode wurde deshalb auch als Meßelektrode ausgeführt. Die dann an Außen- und Innenelektrode gemessenen Stromwerte verhalten sich zueinander wie die Elektrodenflächen (3 : 2); der Strom über die Außenelektrode ist nicht wesentlich größer.

c) Es werden Versuche angestellt, um die Ladung der Flüssigkeit nach dem Austritt aus dem Elektrodenzwischenraum festzustellen. Zu dem Zweck werden die Ströme gemessen, die von einer in den oberen Zylinderraum gesteckten Sonde (Messingdraht) und von dem Erdzylinder der Innenelektrode oder auch dem Erdzylinder der Außenelektrode und — weil damit metallisch verbunden — dem Gefäß aufgenommen werden, wenn das Öl durch den Elektrodenzwischenraum strömt und die Elektroden geerdet sind.

Es wurden solche Messungen auch gemacht, wenn die Innenelektrode hochgezogen war, so daß sie über dem Kolben im oberen Zylinderraum stand. Wenn die Flüssigkeit vor Eintritt in den Elektrodenzwischenraum keine negative Ladung führt, darf die Innenelektrode in dieser Stellung keinen Strom aufnehmen. Die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit an ihrer Oberfläche ist so klein, daß eine Fortführung positiver Ladung, die an der Oberfläche entsteht, nicht merklich wird. Am Erdzylinder und an der Sonde wird in dieser Stellung der Strom gemessen, der dann entsteht, wie die Messungen ergeben, wenn das Öl — bei Strömung nach oben — am Erdzylinder bzw. an der Sonde hochsteigt und mehr und mehr deren Oberfläche bedeckt, oder — bei Strömung nach unten — die Oberfläche mehr und mehr vom Öl frei wird. Dieser Strom ist bei der Messung in Normalstellung der Innenelektrode zu berücksichtigen.

In V. wird gezeigt, daß man vor den Elektroden Raumladungen erzeugen kann, indem man einige Minuten eine Gleichspannung anlegt. Diese Raumladungen haben entgegengesetztes Vorzeichen wie die Elektrode und bleiben nach dem Abschalten der Spannung und der Erdung der Elektroden sehr lange bestehen, wenn die Flüssigkeit in Ruhe bleibt. (Diese Raumladung ist viel größer als die Raumladung infolge der spontanen Ionenbildung an der Oberfläche des Metalls, wenn keine Spannung anliegt und überdeckt diese.) Durch die Strömung (nach Abschalten der Spannung) wird diese Raumladung abgebaut, über die Elektrode fließt ein Strom. Bei solcher „künstlichen Raumladung" an den Elektroden werden auch die eben erwähnten Versuche gemacht (nach Abschalten der Spannung).

Die Tabelle 1 gibt ein Beispiel der Ergebnisse solcher Messungen.

Tabelle 1.

| Künstliche Raumladung | Innenelektrode | | Erdzylinder | | Sonde | | Stellung der Innenelektrode |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 500 ∧ | 500 ∨ | 500 ∧ | 500 ∨ | 500 ∧ | 500 ∨ | |
| 0 | M–F 12—7,5 | F–M M–F 9,5—1,5 | F–M 12—13 | M–F 14—10 | F–M 1 (3) | M–F 1 (3) | *N* |
| | 0 | 0 | M–F 4—2 | M–F 5—3 | M–F 1 (5) | M–F 1,5—2 | *H* |
| — | | | M–F 200 | F–M 100—200 | | | *N* |
| | | | 0 | 0 | | | ***H*** |
| + | | | F–M 200 | M–F 100—200 | | | *N* |
| | M–F 150—200 | M–F 30—50 | F–M 10—20 | 0 | | | *H* |
| — | F–M 250—230 | M–F F–M 5—100 | | | | | Zwischenstellung *N*/*H* |
| | F–M 140 | M–F 80 | M–F 73 | | | | *N* |
| | | | M–F 5—7 | 0 | | | *H* |
| | | | | F–M 37—17 | | | *N* |
| | M–F 5 | M–F F–M 2—1 | | | | | *N* |

Die Zahlen ergeben die Stromwerte in Sktn. (1 Skt. = $10^{-13}$ Amp.), und zwar den Höchstwert nach Beginn der Strömung und den stationären Wert bei der Strömungsgeschwindigkeit, die über den Spalten durch die Drehzahl $n$ angegeben ist, bzw. wenn ein stationärer Wert noch nicht erreicht ist, den Strom vor dem Aufhören der Strömung. „F–M" über den Zahlen bedeutet Stromrichtung Flüssigkeit–Metall und „M–F" Metall–Flüssigkeit. Die Stellung der Innenelektrode ist mit *N* für Normal- und *H* für Hochstellung in der letzten Spalte, „künstliche Raumladung" vor der Innenelektrode durch + bzw. — in der ersten Spalte angegeben.

Bei der Strömung von unten nach oben (∧; ohne künstliche Raumladung) führt die Innenelektrode einen Strom in Richtung M–F, während der Erdzylinder einen von ungefähr gleicher Größe in Richtung F–M aufnimmt. Die Sonde führt dabei einen nur äußerst kleinen Strom, der die Richtung F–M hat. Bei der Strömung von oben nach unten (∨) sind die Stromrichtungen zunächst alle umgekehrt. Der Strom über die Innenelektrode ändert sich dann aber stetig durch Null und wird in Richtung M–F

stationär. (Erste Horizontalreihe in Tabelle 1). Diese Erscheinungen werden durch folgendes widerspruchsfrei erklärt: Die positive Ladung, die an der Innenelektrode entsteht und durch die Strömung nach oben geführt wird, bleibt dicht vor der Oberfläche des Erdzylinders und vergrößert hier die Raumladung, die ohnedies infolge Bildung positiver Ionen besteht. In das Innere des Raumes, den die Flüssigkeit einnimmt (Sonde) kommt nur wenig Ladung. Bei der Strömung von oben nach unten wird die positive Raumladung vor der Oberfläche des Erdzylinders und die an ihr entstehende positive Ladung wieder der Oberfläche entlang auf die Innenelektrode „geschmiert", während an deren unterem Ende positive Ladung durch die Strömung abgerissen wird. Dabei überwiegt anfangs die Zufuhr auf die Innenelektrode (siehe Stromzeitkurven in Fig. 8 bei $n = 1000$ V).

Wenn die Innenelektrode hochgezogen ist, kommt kein Strom über sie zustande, wenn die Flüssigkeit strömt. Die Flüssigkeit ist also vor Eintritt in den Elektrodenzwischenraum bestimmt ladungsfrei. Aber Erdzylinder und Sonde führen einen Strom, der bei beiden Strömungsrichtungen die Richtung M–F hat. (Zweite Horizontalreihe in Tabelle 1). Dies Ergebnis wird unten diskutiert.

Bei „künstlicher *positiver* Raumladung" vor der Innenelektrode haben die Ströme über Innenelektrode bzw. Erdzylinder die gleichen Richtungen wie ohne künstliche Raumladung, aber der Größe der Raumladung entsprechende größere Werte. Bei *„künstlicher negativer* Raumladung" sind die Stromrichtungen alle umgekehrt. Durch die Strömung wird die „künstliche Raumladung" abgespült; die Ströme werden nach mehreren Versuchen immer kleiner und es bleiben schließlich die qualitativ gleichen aber kleineren Effekte infolge der spontan entstehenden positiven Ladung. Besonders deutlich zeigt sich das, wenn die „künstliche Raumladung" negativ war, weil dann die Umkehr der Stromrichtungen beim allmählichen Abbau der „künstlichen Raumladung" erfolgt. (Letzte Zeile der Tabelle 1.)

d) Die Innenelektrode wird hochgehoben und dann wieder in den Zylinderraum der Außenelektrode fallen gelassen. Das Öl wird daraus verdrängt und strömt längs der Elektrodenoberflächen. Es kommt bei so erzeugter Strömung bestimmt kein Öl mit den Elektroden in Berührung, das vorher längs anderer Flächen geströmt war, was bedeutet, daß die Möglichkeit der Ladungszufuhr ausgeschlossen ist. Es werden — natürlich nur sehr kleine — Stromstöße festgestellt. An den Elektroden haben diese die Richtung M–F, an den Erdzylindern F–M. Daß die qualitativ gleichen, aber größeren Effekte bei „künstlicher Raumladung" auftreten, ist ein

weiterer Beweis, daß Raumladung vor den Elektroden die wirkliche Ursache ist.

e) Statt des Gleichstromverstärkers wird zwischen Elektrode und Erde ein Binantenelektrometer gelegt (Empfindlichkeit $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ Volt/Skt.). Es lädt sich bei ruhender Flüssigkeit bis — 0,1 Volt (Potential der Elektrode) auf. Die Ursache dieser Potentialdifferenz dürfte elektrolytischer Natur sein (V 2 A-Stahl-Öl-Messing). Sie bedingt bei der Messung mit dem Gleichstromverstärker den kleinen Strom (etwa $10^{-13}$ Amp.) bei $n = 0$ (siehe Fig. 8). Bewegt man die Innenelektrode anhaltend auf- und abwärts, so zeigt das Elektrometer schließlich ein Potential von — 0,4 Volt an; bei dauernder starker Strömung des Öls (rasches Heben und Senken des Zylinders) steigt dies auf — 0,7 bis — 0,8 Volt.

*3. Diskussion der Ergebnisse.* Die Versuche ergaben eindeutig die spontane Entstehung positiver Ladung im Öl vor den Metalloberflächen (wenn keine Spannung anliegt). Da der Strom über eine Elektrode, der bei Strömung entsteht, stationär wird, also beliebig lang aufrecht erhalten werden könnte, kann die Entstehung dieser (abführbaren) Raumladung nur durch einen Übergang von Ladung aus dem Metall in die Flüssigkeit oder umgekehrt stattfinden.

Die Entstehung der Ströme bei hochgezogener Innenelektrode am Erdzylinder und an der Sonde (Tabelle 1) läßt sich jetzt auch zwanglos erklären. Beim Hochsteigen des Öls bildet sich die Raumladung vor der gerade mit Öl bedeckten Metalloberfläche, was einer Verschiebung positiver Ladung in Richtung Metall–Flüssigkeit, also einem Strom (M–F) entspricht. Beim Absinken des Öls wird die Raumladung parallel der Oberfläche mitgeführt und am unteren Ende abgerissen: der Strom hat wieder die Richtung M–F.

Für die Entstehung positiver Ladung an den Metalloberflächen kann in Frage kommen: Austritt von Metallionen aus dem Metall ins Öl (Nernstsche Lösungstension bei Elektrolyten) oder Adsorption von (neutralen) Flüssigkeitsatomen (eventuell Atome oder Moleküle von Verunreinigungen) und Abgabe von Elektronen an das Metall. Elektroneneintritt wird möglich, wenn die Ionisierungsarbeit bei den Flüssigkeitsatomen kleiner ist als die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls. Bei Gasen ist diese Erscheinung bekannt[1]).

[1]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen. Berlin, Jul. Springer, 1934, S. 130.

Der Verlauf der Stromzeitkurven (Fig. 8) und der Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven (Fig. 9) ist nun folgendermaßen zu verstehen:

Im Ruhezustand stellt sich in den Ölschichten vor der Metalloberfläche eine Raumladungsverteilung als Gleichgewichtszustand ein. Beim Einsetzen der Strömung wird in den rascher strömenden Schichten die Ladung rasch fortgeführt: es entstehen die großen Ströme, die mit der Zeit kleiner werden. Der stationäre Strom entspricht einem neuen Gleichgewichtszustand; es besteht eine neue Raumladungsverteilung (kleinere Feldstärke), die gerade soviel (abführbare) positive Ladung entstehen läßt, als durch die Strömung fortgeführt wird. Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit wird die gesamte abführbare Ladung fortgeführt; die Nachlieferung erfolgt aber nur mit endlicher Geschwindigkeit, deshalb ergibt sich die Sättigung bei den Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven. Da eine Flüssigkeitsschicht an der Wand festhaftet, in der eine Raumladung noch bestehen kann, stellt der Sättigungsstrom nur den Diffusionsstrom aus der „starren" Schicht in die strömenden Schichten dar.

Die Zahl der Ionen, die je Sekunde und Quadratzentimeter der Fläche fortgeführt werden, ergibt sich aus dem Sättigungsstrom bei nicht gereinigtem Öl zu $(6 - 7) \cdot 10^6$ $(1/\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$ bei Kupferelektroden und bei V 2 A-Stahlelektroden. Die Raumladung, die bei ruhender Flüssigkeit entsteht, hat etwa die Größe von $10^{-11}$ Coul. (diese wird durch Integration des veränderlichen Stromes über die Zeit nach Beginn einer sehr starken Strömung bestimmt, Elektrodenfläche etwa 10 $\text{cm}^2$).

Bei destilliertem Öl sind die spontan entstehende Raumladung vor der Metalloberfläche und die Entstehungsgeschwindigkeit positiver Raumladung so klein, daß sie durch die beschriebene Methode nicht mehr sicher nachgewiesen werden können. Unten (in VII.) wird aber gezeigt, daß bei der Stromleitung auch in destilliertem Öl positive Ionen, die an der Metalloberfläche entstehen, beteiligt sind. Daß die Bildungsgeschwindigkeit positiver Ladung durch die Destillation kleiner wird (siehe in VII.), spricht dafür, daß die Ursache der Ionenbildung an den Metalloberflächen Verunreinigungsmoleküle oder -atome sind und nicht der Austritt positiver Metallionen ist, da die Lösungstension sich wohl nicht ändern dürfte durch die Reinigung des Öls.

### *V. Nachweis von Raumladungen, die entstehen, wenn Spannung an den Elektroden liegt.*

Zur Übersicht sollen zunächst die in folgendem verwendeten Bezeichnungen zusammengestellt werden.

*Übersicht der Bezeichnungen.*

Die „Meßelektrode" ist über den Strommesser geerdet.

Die „Gegenelektrode" hat die Spannung $U$ gegen Erde. Bei $+U$ ist die Meßelektrode demnach Kathode, bei $-U$ ist sie Anode.

$U$ = Spannung an der Gegenelektrode (Volt).

$n$ = Maß für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit (Drehzahl des Motors).

$I_0$ = Strom im ersten Augenblick nach dem Anlegen von Spannung an die Elektroden, wenn die Flüssigkeit in Ruhe ($n = 0$) ist (Amp.).

$I_0'$ = Strom im ersten Augenblick, wenn die Flüssigkeitsströmung durch den Elektrodenzwischenraum (plötzlich) aufhört, während Spannung an den Elektroden liegt.

$I_s$ = stationärer Strom, wenn Spannung an den Elektroden liegt und die Flüssigkeit in Ruhe ($n = 0$) ist.

$I_{sKn}$ = stationärer Strom, wenn Spannung an den Elektroden liegt, die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $n$ strömt und die Meßelektrode Kathode ist.

$I_{sAn}$ = stationärer Strom, wenn Spannung an den Elektroden liegt, die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $n$ strömt und die Meßelektrode Anode ist.

$I$ = zeitlich veränderlicher Strom, wenn Spannung an den Elektroden liegt und die Flüssigkeit in Ruhe ($n = 0$) ist, entweder nach dem Einschalten der Spannung (Übergang von $I_0$ auf $I_s$) oder nach dem Aufhören einer Strömung (Übergang von $I_0'$ auf $I_s$).

$I_A$, $I_K$ = zeitlich veränderlicher Strom, wenn Spannung an den Elektroden liegt, die Flüssigkeit strömt und die Meßelektrode Anode bzw. Kathode ist, nach einer Änderung der Strömungsgeschwindigkeit.

$k_+$ ($k_-$) = Beweglichkeit der positiven (negativen) Ionen ($cm^2/Volt \cdot sec$).

$n_+$ ($n_-$) = Zahl der positiven (negativen) Ionen in der Volumeneinheit ($cm^{-3}$).

$q$ = Ionisierungsstärke ($cm^{-3} \cdot sec^{-1}$).

$\alpha$ = Wiedervereinigungskoeffizient der Ionen ($cm^3 \cdot sec^{-1}$).

$e$ = Ladung eines (einwertigen) Ions.

F–M = Stromrichtung an der Meßelektrode (Flüssigkeit–Metall).

M–F = Stromrichtung an der Meßelektrode (Metall–Flüssigkeit).

## *1. Beschreibung der Erscheinungen*[1]).

*a) Ruhende Flüssigkeit* ($n = 0$). Die Kapazitätsbrückenschaltung (Fig. 7) macht es möglich, daß die Spannung bei nicht kurz geschlossenem Strommesser eingeschaltet werden kann, der Strom nach dem Einschalten also in einer Zeit, die gleich der Einstellzeit des Strommessers ist, gemessen wird. Der Strom fällt von dem „Einschaltwert" ($I_0$) zu dem der Spannung entsprechenden stationären Wert ($I_s$), Fig. 10, Kurve 1, wie das für dielektrische Flüssigkeiten ja bekannt ist[2]). Die Zeit, bis der stationäre Wert

[1]) Die spontan an der Grenzfläche Metall-Öl (ohne Spannungseinwirkung) entstehende Raumladung braucht hier nicht beachtet zu werden, weil die hier zu beschreibenden Effekte meist wesentlich größer sind. Es ist auch gleichgültig, ob die Außen- oder die Innenelektrode als Meßelektrode benutzt wird, die Erscheinungen sind in beiden Fällen gleich. Die Größe der Elektrodenflächen unterscheidet sich ja auch nur wenig (3 : 4 bzw. 2 : 3). — [2]) A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum. Berlin, Jul. Springer, 1934, S. 89ff.

erreicht ist, wird hier abhängig gefunden von der Größe der Spannung und der Reinheit der Flüssigkeit; bei größerer Spannung und Reinheit ist die Zeit kleiner. Auch bei unter Vakuum destilliertem Öl wird dieser Stromverlauf mit der Zeit nach dem Einschalten festgestellt, nur daß dabei der stationäre Endwert schon in einigen Sekunden erreicht ist.

*b) Strömende Flüssigkeit* ($n \neq 0$). Wird eine (größere) Strömungsgeschwindigkeit $n$ des Öls von unten nach oben durch den Elektroden-

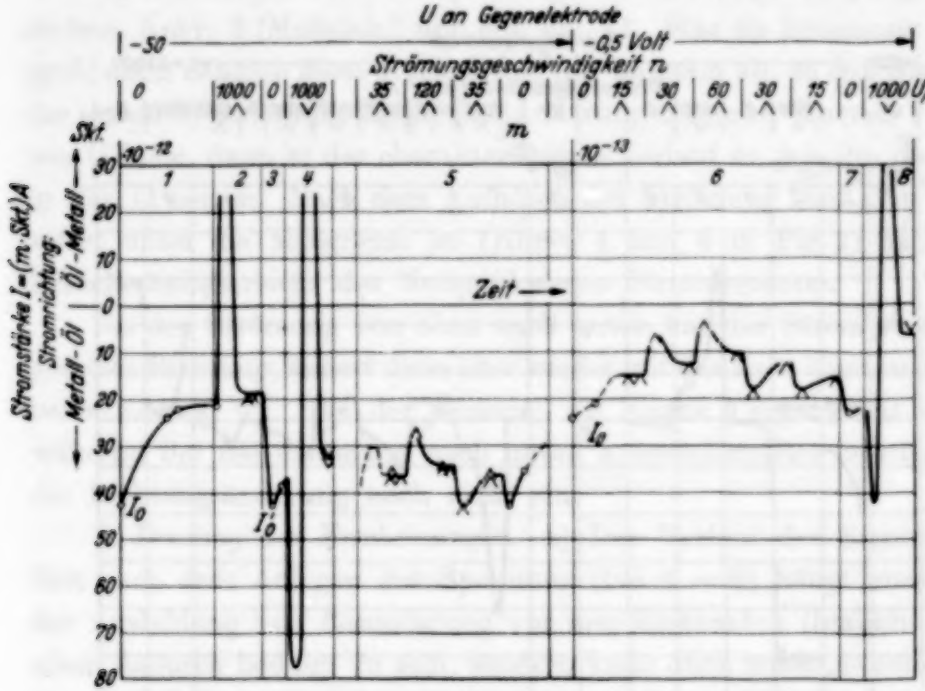



Fig. 10. Verlauf des Stromes über eine Elektrode mit der Zeit (Parameter: Strömungsgeschwindigkeit n), wenn Spannung an den Elektroden liegt.

zwischenraum eingestellt (während Spannung anliegt), so ändert der Strom ($I_A$ bzw. $I_K$) stoßartig seine Richtung, steigt zu einem Höchstwert, fällt mit der Zeit ab und stellt sich dann in der ursprünglichen Richtung (der angelegten Spannung entsprechend) auf den der Strömungsgeschwindigkeit entsprechenden Wert ein, Fig. 10, Kurve 2. Bei kleinerem $n$ ergibt sich allerdings keine Richtungsumkehr mehr, sondern $I_A$ bzw. $I_K$ durchläuft nur ein Minimum. Wird dann eine größere Strömungsgeschwindigkeit erzeugt, zeigt der Strom ähnlichen Verlauf mit der Zeit und erreicht einen anderen stationären Wert. Bei Verringerung der Drehzahl um einen festen Betrag steigt er rasch zu einem Höchstwert (in gleicher Richtung) und fällt dann allmählich zu dem zur Strömung gehörigen stationären Wert ab. Fig. 10, Kurven 5 und 6.

Hört die Strömung auf, steigt der Strom rasch an und klingt dann nach der Stromzeitkurve ab, wie sie sich beim Einschalten der Spannung bei ruhender vorher nicht beanspruchter Flüssigkeit ergibt. Der Höchstwert $I_0'$ ist dabei kleiner, wenn die Strömungsgeschwindigkeit vorher klein war. Bei vorheriger größerer Strömungsgeschwindigkeit wird immer der Einschaltwert ($I_0$) erreicht ($I_0' = I_0$). Fig. 10, Kurven 3 und 7.

Bei den Beispielen in Fig. 10 ist die Meßelektrode als Anode geschaltet (Strom der Richtung M–F nach unten aufgetragen).

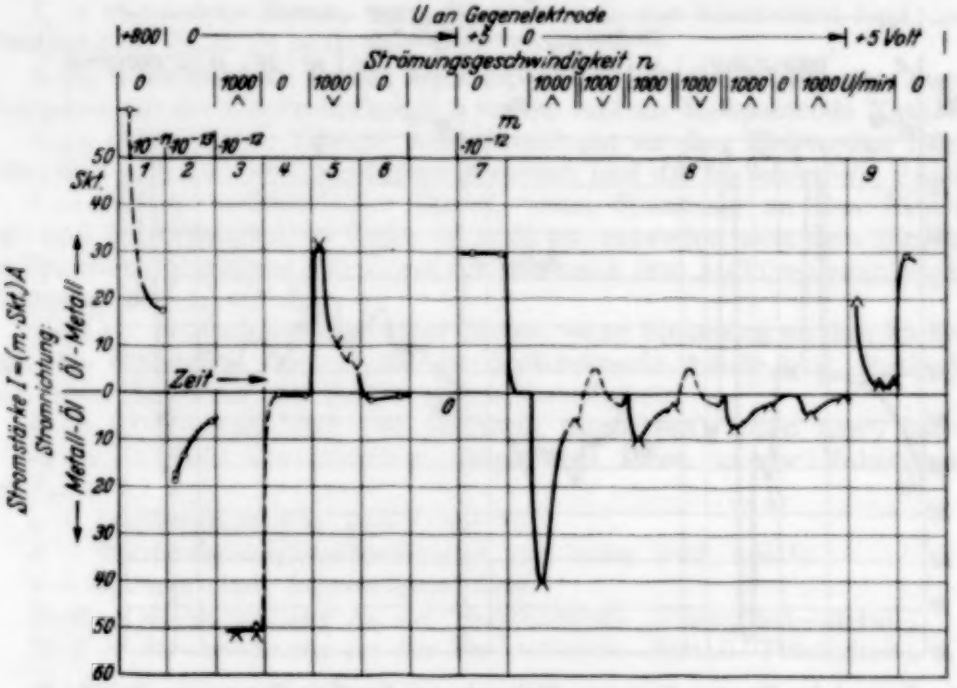



**Fig. 11. Verlauf des Stromes über eine Elektrode mit der Zeit (Parameter: Strömungsgeschwindigkeit n) nach dem Abschalten der Spannung. Bei Kurve 1 und 7 Spannung an den Elektroden.**

Bei Einstellung einer Strömung von oben nach unten (Flüssigkeit strömt vor Eintritt in den Elektrodenzwischenraum längs Erdzylinder), steigt der Strom erst rasch an, fällt dann rasch und kehrt seine Richtung um (oder fällt nur bis zu einem Minimum bei kleinem $n$) und verläuft ähnlich wie bei der Strömung von unten nach oben, Fig. 10, Kurve 4 und 8.

c) *Nach dem Abschalten der Spannung.* Messungen des Stromverlaufs gleich nach dem Abschalten der Spannung (Elektroden direkt bzw. über den Strommesser geerdet) ergeben Stromzeitkurven, für die Fig. 11 Beispiele zeigt.

Bei diesen Beispielen lag vor dem Abschalten $+U$ an der Gegenelektrode, die Meßelektrode war also Kathode (normale Stromrichtung

F–M). Die qualitativ gleichen Erscheinungen ergaben sich (bei nicht gereinigtem Öl), wenn die Meßelektrode Anode war (entgegengesetzte Stromrichtungen). War die vorher anliegende Spannung größer als etwa 100 Volt, zeigt der Strommesser (bei $n = 0$) einen in kurzer Zeit (einige Sekunden bis Minuten) unter die Meßgrenze abklingenden Rückstrom (M–F), Fig. 11, Kurve 2, dessen Höchstwert aber wesentlich kleiner ist als der Strom während der Spannungsbeanspruchung (Strommaßstab in Fig. 11, Kurve 1 und 2!).

Wird dann eine Strömung erzeugt, so entstehen wieder große Rückströme, Kurve 3 (Maßstab!) und 8 in Fig. 11. War die Spannung ($U$) vorher groß, dann nehmen diese Rückströme nur langsam ab, so daß man während der ersten Zylinderhube kaum eine Änderung bemerkt, Kurven 3 in Fig. 11; war $U$ klein, dann ist der charakteristische Verlauf so, wie ihn die Kurven 8 in Fig. 11 zeigen. Nach dem Aufhören der Strömung fällt aber der Strom sofort unter die Meßgrenze ab (Kurve 4 und 6 in Fig. 11 innerhalb des Unsicherheitsbereichs des Nullpunkts des Strommessers).

Bei der Strömung von oben nach unten hat der Strom erst entgegengesetzte Richtung, ändert diese aber wieder mit der Zeit, Kurven 8 in Fig. 11, bei $n = 1000$ ∨. Bei der Messung, die Kurve 5 ergab, trat in der Zeit, während der die Strömung nach unten aufrechterhalten werden konnten, die Richtungsänderung noch nicht ein.

*2. Deutung der Erscheinungen.* a) Der Verlauf des Stromes mit der Zeit nach dem Anlegen der Spannung (bei $n = 0$) hängt zusammen mit der Ausbildung von Raumladung vor den Elektroden (braucht aber nicht allein dadurch bedingt zu sein, sondern kann auch zustandekommen durch die Verringerung der Ionendichte in der Flüssigkeit, wenn die Ionenbildungsgeschwindigkeit — und die Rekombination — verhältnismäßig klein ist). Diese Raumladung ist positiv vor der Kathode und negativ (bzw. nicht mehr nachweisbar bei destilliertem Öl) vor der Anode.

b) Nach dem Einsetzen der Strömung wird die Raumladung, soweit sie sich im Bereich der Strömung befindet, fortgeführt. Ihre Influenzladung auf der Elektrode wird frei und fließt ab. Der so zustandekommende Strom hat die der Spannung entgegengesetzte Richtung, der Gesamtstrom über die Elektrode wird deshalb kleiner bzw. (bei großem $n$) kehrt seine Richtung um. Allmählich stellt sich aber ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Ladungszufuhr infolge des elektrischen Feldes in die noch strömenden Flüssigkeitsschichten vor der Elektrodenoberfläche gleich der Abfuhr ist durch die Strömung und den Strom durch die haftende Flüssigkeitsschicht über die Elektroden ($I_{sAn}$ bzw. $I_{sKn}$ in der Spannung entsprechender Richtung). Es besteht jetzt noch eine der Strömung ent-

sprechende Raumladungsverteilung und ihre Änderung auf den neuen Gleichgewichtszustand bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit bedingt den Stromverlauf wie ihn die Stromzeitkurve zeigt (Kurven 5 und 6 in Fig. 10).

Hört die Strömung auf, dann bildet sich die der Spannung entsprechende Raumladung der ruhenden Flüssigkeit wieder aus: es ergibt sich die Stromzeitkurve wie beim Einschalten der Spannung. Daß dabei, wenn die Strömungsgeschwindigkeit vorher kleiner war, der Höchstwert $I_0'$ kleiner ist als der Einschaltwert $I_0$, beruht wohl darauf, daß schon eine gewisse Raumladung vor den Elektroden besteht und wohl noch mehr auch darauf, daß die Ionendichte im größeren Teil des Elektrodenzwischenraumes schon kleiner ist als außerhalb. (Bei großer Strömungsgeschwindigkeit ist die Ionendichte im Öl praktisch im ganzen Elektrodenzwischenraum dieselbe wie im Öl vor dem Eintritt in denselben.)

c) Nach dem Abschalten der Spannung und der Erdung der Gegenelektrode (bei $n = 0$) gleicht sich ein Bruchteil der Raumladung vor der einen Elektrode mit einem solchen der Raumladung des anderen Vorzeichens, die vor der anderen Elektrode sitzt, aus; dadurch entsteht der kleine rasch abklingende Rückstrom.

Der Größtteil der Raumladungen vor den Elektroden besteht aber noch, wenn der Rückstrom (bei $n = 0$) schon unmeßbar klein geworden ist. Wird jetzt eine Strömung erzeugt, dann führt diese die in ihrem Bereich befindliche Ladung fort, der Abfluß der freiwerdenden Influenzladung auf der Elektrode über den Strommesser wird von diesem angezeigt. Der Verlauf der Stromzeitkurve (Kurven 8 in Fig. 11) ist folgendermaßen zu deuten: Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt gegen die Oberfläche stetig bis auf Null ab (Geschwindigkeitsverteilung entspricht ungefähr einer Parabel mit dem Scheitel in der Hälfte des Elektrodenabstandes). Die Raumladung in den von der Oberfläche weiter entfernten Schichten wird daher rasch, die in den näheren Schichten nur langsam parallel der Oberfläche verschoben. Je mehr die rascher strömenden Schichten ladungsfrei werden, um so kleiner wird die je Zeiteinheit aus dem Meßelektrodenbereich fortgeführte Ladung, d. h. der Strom nimmt mit der Zeit ab. Die Zeit, während der die Strömung in einer Richtung aufrecht erhalten werden kann (die Hubzeit des Zylinders) ist aber zu kurz, so daß nicht die gesamte Ladung fortgeführt werden kann. Der Strom nimmt also noch nicht bis Null ab, wird aber sofort unmeßbar klein, wenn die Strömung aufhört, d. h. die Diffusion der Ladung ins Innere der Flüssigkeit (Ausgleich mit der

entgegengesetzten Ladung vor der anderen Elektrode) ist so klein, daß kein meßbarer Strom zustande kommt.

Die aus dem Gebiet vor der Elektrodenoberfläche fortgeführte Ladung wird parallel der Oberfläche des Erdzylinders bewegt, bleibt dort, wo die Strömungsgeschwindigkeit klein wird, dicht vor der Oberfläche haften und bindet auf dem Erdzylinder eine Influenzladung. In das Innere der Flüssigkeit gelangt nur wenig Ladung. Dies zeigten die in IV. beschriebenen Strommessungen an Erdzylinder (großer Strom) und Sonde (kleiner Strom). Bei der Ölströmung von oben nach unten überwiegt dann auch erst die Zufuhr dieser Ladung von der Oberfläche des Erdzylinders in den Bereich der Meßelektrode den Abbau der Raumladung vor der Meßelektrode.

Geht die Strömung wieder von unten nach oben, entsteht wieder ein mit der Zeit kleiner werdender Strom, dessen Höchstwert aber größer ist als der Endwert bei der vorhergehenden Strömung gleicher Geschwindigkeit in derselben Richtung. Dies kann nur bedeuten, daß aus den der Elektrodenoberfläche näheren Schichten Ladung in die ferneren, rascher strömenden durch Diffusion gekommen ist (die Diffusion aber so langsam erfolgte, daß kein meßbarer Strom dabei zustande kam).

d) Mit der Strömungsmethode wird also nachgewiesen, daß bei der Stromleitung in Transformatorenöl Raumladungen entstehen, die entgegengesetztes Vorzeichen wie die Elektroden haben, ferner, daß das Verschwinden dieser Raumladungen nach dem Abschalten der Spannung nicht oder nur teilweise einen Rückstrom bedingt, der größer als $10^{-14}$ Amp. ist.

In VI. wird gezeigt, daß die Ionen, die diese Raumladungen bilden, hauptsächlich in der Flüssigkeit selbst (infolge elektrolytischer Dissoziation oder Volumenionisation) entstehen.

*3. Weitere Folgerungen.*

*a) Die Messung der Raumladung.* Da festgestellt wird, daß noch nach Stunden nach dem Abschalten der Spannung, wenn die Flüssigkeit in Ruhe blieb, beträchtliche Raumladungen bestehen, ist die Strömungsmethode auch zur Messung der Raumladung geeignet. Durch die Strömung wird die Raumladung abgebaut. Die dabei zustande kommenden Ströme ($10^{-10}$ — $10^{-12}$ Amp.) werden als Funktion der Zeit gemessen und über die Zeit integriert. Der Integralwert stellt die Raumladung dar.

Die Kapazitätsbrückenschaltung ermöglicht bei offenem Strommesser abzuschalten und, wenn dieser genügend kurze Einstellzeit hat, den gesamten Rückstrom (auch bei $n = 0$) zu messen. Als Verlust erscheint dann nur der Teil der Raumladung, der nicht durch die Strömung fortgeführt wird, sondern sich auf die Meßelektrode, vor der er sich befindet,

während der Meßzeit entlädt. Dieser Verlust wird klein sein, da, wie festgestellt wird, die Zeit des von selbst folgenden Abbaus der Raumladung sehr groß gegenüber der Meßzeit ist.

Ein Fehler kann noch dadurch entstehen, daß die Fortführung der Raumladung vor der anderen Elektrode einen Verschiebungsstrom über die Meßelektrode bedingt. Da, wie noch gezeigt wird, die Raumladung sehr dicht vor den Elektroden sitzt, ist dieser Verschiebungsstrom vernachlässigbar klein. Wenn man beide Elektroden kurz schließt und über den Strommesser erdet, wird die Differenz der Raumladungen gemessen. Bei dieser Messung tritt der Fehler nicht auf. Der Vergleich mit der Differenz der Einzelmessungen läßt auf die Genauigkeit der Einzelmessung schließen. Da bei den hier ausgeführten Messungen keine genaue Zeitregistrierung vorgenommen werden konnte, ergibt die Auswertung nicht quantitativ die Größe aber doch die Größenordnung der Raumladungen, die bei der Stromleitung in Öl entstehen. Die Ergebnisse werden unten mitgeteilt.

*b*) Mit der Strömungsmethode könnte auch die Raumladung als Funktion der Zeit (das Verschwinden) nach dem Abschalten der Spannung bestimmt werden, indem in mehreren Abständen vom Abschaltzeitpunkt die noch vorhandene Ladung in der beschriebenen Weise gemessen wird. Solche Messungen wurden hier nicht ausgeführt. Ebenso könnte durch Variation der Beanspruchungszeit der Probe der zeitliche Aufbau der Raumladungen verfolgt werden. Qualitativ wurde festgestellt, daß die Größe der Raumladung von der Beanspruchungsdauer abhängt, solange diese kleiner ist als die Zeit, nach welcher der Strom stationär wird nach dem Einschalten der Spannung.

*c) Wo und warum entsteht die Raumladung bei der Stromleitung.* Eine Berechnung ergibt, daß die Strömungsgeschwindigkeit bei der Drehzahl $n = 1000$ in $^1/_{100}$ mm Abstand von der Elektrodenoberfläche so groß ist, daß in 10 sec die Flüssigkeit dort die Elektrodenlänge durchströmt. Wenn, was anzunehmen ist, eine dort befindliche Raumladung (nach Abschalten der Spannung) mit gleicher Geschwindigkeit mitgeführt wird, ist also in dieser Zeit das ganze Innere der Flüssigkeit bis auf $^1/_{100}$ mm Abstand von den Elektroden vollkommen ladungsfrei. Da in dieser Zeit aber erst ein Bruchteil der gesamten Raumladung abgeführt ist, folgt, daß die Raumladung in großer Dichte innerhalb einer Schicht von $^1/_{100}$ mm sitzt. Die Ladungsverteilung wird so sein, daß die Ionendichte von der Oberfläche gegen das Innere der Flüssigkeit steil abfällt.

Betrachtet man einfach in grober Annäherung die Raumladung (die mit Spannung erzeugt wurde, nach dem Abschalten der Spannung) als

eine geladene Schicht in sehr kurzem Abstand von der Elektrode, dann müßte sie mit der von Schumann[1]) berechneten Geschwindigkeit gegen die Elektrode laufen. In mindestens 100 sec müßte darnach bei den gegebenen Bedingungen die Schicht auf der Elektrodenfläche ankommen. Da die Raumladung länger besteht, ist anzunehmen, daß die Ionen dort nicht die Beweglichkeit wie im Innern der Flüssigkeit haben, oder daß sie sich nicht frei auf die Elektroden entladen können. In VII. wird noch auf anderem Wege nachgewiesen, daß bei nicht gereinigtem Öl keine freie Entladung der Ionen an den Elektroden bei der Stromleitung stattfindet, sondern daß eine Erhöhung der Feldstärke an den Elektroden für die Entladung notwendig ist.

Die Entstehung der Raumladung ist demnach nicht allein durch den Mechanismus der Ionenleitung, der bei volumenionisierten Gasen hauptsächlich die Raumladung bedingt, zu erklären, sondern es sind auch die besonderen Verhältnisse in den Grenzschichten Flüssigkeit–Metall dafür verantwortlich.

*4. Die Raumladungen in Abhängigkeit von der Spannung und Vergleich mit anderen Arbeiten.* Strommessungen an Anode und Kathode wurden über einen Bereich der mittleren Feldstärke ($U/a$) von 1 Volt/cm bis 30000 Volt/cm bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten des Öls von 0,56 cm/sec bis 167 cm/sec ausgeführt und die Meßwerte zur Auswertung zu Stromzeitkurven aufgetragen. Da meist keine genaue Zeitregistrierung vorgenommen wurde, ist aus den Kurven die Raumladung nicht zahlenmäßig genau zu bestimmen, wie oben schon erwähnt wurde, aber eine Schätzung nach der Größenordnung ist aus den vorhandenen Meßergebnissen ohne weiteres möglich.

Bei kleinen Spannungen (0,1 bis 5 Volt, Elektrodenentfernung $a = 0{,}1$ cm) hat die Raumladung (positive und negative, bei nicht destilliertem Öl) die Größenordnung $10^{-11}$ Coul. (Elektrodenfläche etwa 10 cm$^2$) und sitzt nicht sehr dicht vor den Elektroden; denn nach 20 sec Strömung (nach Abschalten der Spannung) ist sie schon abgespült. Mit zunehmender Spannung wird sie größer — bei 800 Volt ergeben sich etwa $10^{-9}$ Coul. — und sie sitzt sehr dicht an den Elektroden; denn sie ist erst durch länger dauernde Strömung (nach Abschalten der Spannung) entfernbar (etwa 300 sec). Sie muß aus den haftenden und langsam strömenden Schichten in die schneller strömenden diffundieren. Durch die Abfuhr durch die Strömung wird das Ladungsdichtegefälle steiler und die Diffusion in die

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **14**, 23, 1933.

rascher strömenden Schichten dadurch größer als bei ruhender Flüssigkeit. Bei noch größeren Spannungen ergaben die qualitativen Feststellungen keine weitere Zunahme der Raumladung.

Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit den Messungen der Raumladungen überein, die Gemant[1]) in Trafoöl bei Feldstärken von 1,6 bis 20 kV/cm macht. Untersuchungen der elektrischen Feldverteilung mittels der elektrischen Doppelbrechung in Chlorbenzol von Dantscher[2]) ergeben, daß anfänglich sich bildende Raumladungen mit der Zeit verschwinden. Die kleinsten mittleren Feldstärken sind allerdings bei diesen Untersuchungen etwa 15 bis 20 kV/cm, also für das Bestehen von ausgedehnten Raumladungen wohl schon zu groß und die Methode gestattet nicht Feldverzerrungen in unmittelbarer Nähe ($^1/_{100}$ mm) der Elektroden nachzuweisen. Dantscher zitiert frühere einschlägige Arbeiten, die alle durch Sondenmessungen die Potentialverteilung bestimmen.

*5. Unterschiede an Anode und Kathode.* Die negativen Raumladungen (vor der Anode) verschwinden nach dem Abschalten der Spannung viel rascher als die positiven (vor der Kathode). Bei unter Vakuum destilliertem Transformatorenöl, das wesentlich kleinere Leitfähigkeit hat (spezifische Leitfähigkeit bei unendlich kleinem Strom: $\lambda = (6 \text{ bis } 9) \cdot 10^{-16}$ Amp./Volt · cm), ist an der Anode überhaupt keine Raumladung nachweisbar. Diese Erscheinungen dürften wohl mit der spontanen Entstehung positiver Ladung an den Grenzflächen Öl–Metall (siehe in IV.) zusammenhängen.

## *VI. Nachweis der Beteiligung von Volumenionisierung am Zustandekommen des Stromes in Transformatorenöl.*

Ist die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit so groß, daß kein Ladungsträger von der Gegenelektrode auf die Meßelektrode gelangen kann, dann kann der Strom über diese (wenn Spannung anliegt) so zustandekommen, daß sie Ladung, welche die gleiche Polarität hat, in die Flüssigkeit gibt, die diese fortführt oder, daß aus der vorbeiströmenden neutralen Flüssigkeit Ladung der anderen Polarität an der Meßelektrode abgeschieden wird oder, daß diese beiden Möglichkeiten gleichzeitig zutreffen.

Die Beweglichkeit der Ionen im Öl kann man zwischen $10^{-5}$ und $10^{-6}$ cm²/Volt · sec annehmen. Bei Spannungen $U = 1000$ bis 3000 Volt müßte die Drehzahl $n$ (Strömungsgeschwindigkeit) wie mittels der Formel für die Abfanglänge (S. 24) berechnet wurde mindestens kleiner als 108

[1]) A. Gemant, Elektrotechn. ZS. **54**, 468, 1933. — [2]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. **9**, 179, 1931.

bei kleineren Spannungen kleiner als 36 Umdr./Min. sein, daß am Strom über die Meßelektrode noch Ionen aus der Gegenelektrode beteiligt sein könnten. Nun zeigen die Stromzeitkurven, die sich ergeben bei Änderung von $n_1$ auf $n_2$, wenn $n_1$ und $n_2$ bestimmt größer sind als die berechneten Kleinstwerte, einen Verlauf, der charakteristisch ist für die Änderung einer Raumladung vor der Meßelektrode, welche die andere Polarität als die Meßelektrode hat (vor der Anode negative, vor der Kathode positive Ladung). Die Kurven 5 und 6 in Fig. 10 zeigen Beispiele. Sie wurden in V. schon besprochen.

Wenn der Strom über die Meßelektrode so zustande käme, daß Ionen gleicher Polarität, die an ihrer Oberfläche entstehen, unter der Wirkung des Feldes und der Strömung fortgeführt würden, dann könnte vor der Meßelektrode bei genügend großer Strömungsgeschwindigkeit (daß keine Ionen von der Gegenelektrode zuwandern können) allenfalls eine Raumladung gleichen Vorzeichens bestehen. Bei Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit müßte im ersten Augenblick der Strom größer werden, infolge der Abfuhr solcher gleichnamigen Ladung durch die Strömung. Es ist nicht vorstellbar, daß der Strom in diesem Falle kleiner werden kann.

Es entsteht also z. B. vor der Anode eine größere negative Raumladung, wenn die Strömungsgeschwindigkeit kleiner wird, obwohl keine negativen Ionen von der Kathode in den Bereich dieser Raumladung gelangen können. Es muß sich demnach diese Raumladung aus negativen Ionen, die aus der Flüssigkeit stammen, aufbauen. Da die zuströmende Flüssigkeit elektrisch neutral ist, muß sie positive und negative Ionen in gleicher Zahl enthalten, sei es infolge Dissoziation elektrolytischer Beimengungen oder Volumenionisierung durch Raumstrahlung.

## *VII. Beteiligung der in den Grenzschichten Metall–Öl entstehenden Ladungen am Zustandekommen des Stromes.*

### *1. Betrachtungen über die Abhängigkeit der Ströme von der Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, den Ionenkonstanten und besonderen Verhältnissen an den Elektrodenoberflächen.*

*a) Annahme: Reine Volumenionisierung (auch elektrolytische Dissoziation).* Vorausgesetzt wird, daß an den Elektroden keine Ionen entstehen und daß die Ionen sich an den Elektroden frei entladen können. Vorläufig wird angenommen, daß die Ionen eines Vorzeichens alle die gleiche Beweglichkeit $k_+$ bzw. $k_-$ haben.

α) Innerhalb des Elektrodenzwischenraums sei die Ionisierungsstärke $q = 0$ und der Rekombinationskoeffizient $\alpha = 0$. Die Flüssigkeit werde

außerhalb des Elektrodenzwischenraums volumenionisiert, die Dichten der positiven und negativen Ionen in der Flüssigkeit vor dem Eintritt in den Elektrodenzwischenraum seien $n_+$ bzw. $n_-$. Es muß dann $n_+ = n_-$ sein.

*A. Ohne Berücksichtigung der Feldverzerrung.* In Fig. 12a sind die Bahnen der an der Grenze der Gegenelektrode eintretenden Ionen gezeichnet ($AB$ bzw. $CD$). Ihr Endpunkt $B$ bzw. $D$ gibt die Abfanglänge $a_-$ bzw. $a_+$. Die Innenelektrode ist als Anode, die Außenelektrode als Kathode angenommen. Links der Bahn $AB$ ist die Dichte der negativen Ionen überall $n_-$, rechts davon Null und links der Bahn $CD$ ist die Dichte der positiven Ionen überall $n_+$, rechts davon Null.

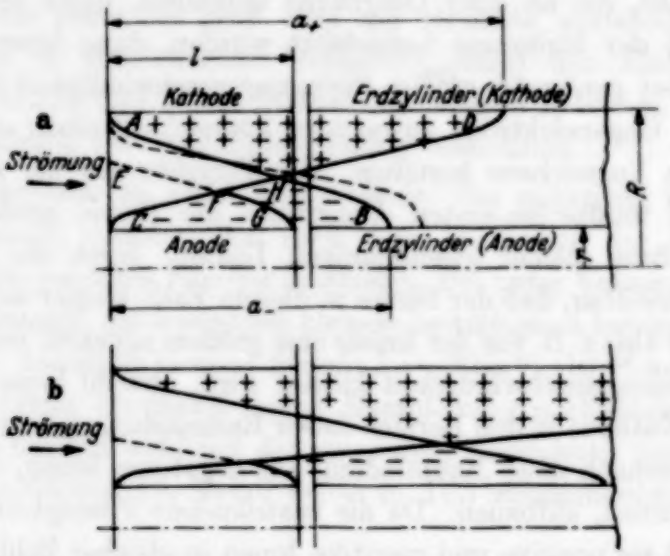



Fig. 12. Ionenbahnen, Raumladungs- und Ionisierungseinflußbereich in der Zylinderelektrodenanordnung.

Die Geschwindigkeit der Ionen in Richtung des elektrischen Feldes ist $v_- = k_- \mathfrak{E}$ bzw. $v_+ = k_+ \mathfrak{E}$.

Es ergibt sich für die Stromdichte

an der Anode $\quad \mathfrak{S}_A = e n_- v_- = e n_- k_- \mathfrak{E}_A$,

an der Kathode $\quad \mathfrak{S}_K = e n_+ v_+ = e n_+ k_+ \mathfrak{E}_K$

und für den Strom

$$\left.\begin{aligned} &\text{über die Anode} \quad I_{sAn} = \mathfrak{S}_A \cdot F_A = e n_- k_- \frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} = c_A \cdot U \\ &\text{über die Kathode} \quad I_{sKn} = \mathfrak{S}_K \cdot F_K = e n_+ k_+ \frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} = c_K \cdot U \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wenn für die Fläche der Anode

$$F_A = 2\pi r l,$$

für die Fläche der Kathode

$$F_K = 2\pi Rl,$$

für die Feldstärke an der Anode

$$\mathfrak{E}_A = \frac{U}{r \ln \frac{R}{r}}$$

und für die Feldstärke an der Kathode

$$\mathfrak{E}_K = \frac{U}{R \ln \frac{R}{r}}$$

eingesetzt wird. $c_A = en_- k_- \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}}$ und $c_K = en_+ k_+ \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}}$ sind Konstante.

Ist die Abfanglänge $a$ kleiner als die Elektrodenlänge $l$, wird $a$ für $l$ eingesetzt. Die Ströme werden dann

$$I_{sAn} = en_- \Phi$$

und

$$I_{sKn} = en_+ \Phi,$$

da $a = \frac{\ln \frac{R}{r} \Phi}{2\pi k U}$ ist (siehe S. 24; $\Phi$ = Durchflußmenge, proportional der Strömungsgeschwindigkeit). Der Strom in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit hat also den in Fig. 13 (Kurven 1) dargestellten Verlauf.

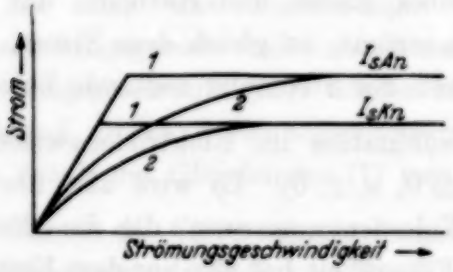



Fig. 13. Abhängigkeit des Stromes ($J_{sAn}$: Anode, $J_{sKn}$: Kathode) von der Strömungsgeschwindigkeit, wenn Ionenbildung nur außerhalb des Elektrodenzwischenraumes stattfindet. Ohne (1) und mit (2) Berücksichtigung der Feldverzerrung durch Raumladung.

Der Knick in den Kurven erscheint, wenn $a = l$. Wenn die Messungen Kurven mit scharfem Knick ergeben, läßt sich die Beweglichkeit bestimmen:

$$k = \frac{\ln \frac{R}{r}}{2\pi l} \cdot \frac{\Phi_{\text{Knick}}}{U}.$$

*B. Berücksichtigung der Feldverzerrung.* In dem durch die äußersten Ionenbahnen und die Elektrode eingeschlossenen Raum ($CHB$ und $AHD$)

in Fig. 12a bestehen Raumladungen, die die Dichte $n_+$ (in $AHD$) bzw. $n_-$ (in $CHB$) hätten, wenn nicht durch sie eine Feldverzerrung entstünde. Das Feld in der Mitte des Elektrodenzwischenraums wird schwächer, und da dort auch die größte Strömungsgeschwindigkeit besteht, werden die Bahnkurven gestreckt, etwa wie durch die gestrichelte Linie in Fig. 12a dargestellt wird. Der Strom auf die Elektroden wird also kleiner als der durch die Gleichungen (1) gegebene Strom. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ($n \to \infty$) werden diese Raumladungsgebiete vor den Elektroden kleiner (die Abfanglängen werden größer), wie Fig. 12b zeigt. Die Feldschwächung im mittleren Bereich des Elektrodenzwischenraums wird geringer, der Strom wird also größer und kommt dem durch die Gleichungen (1) gegebenen Wert nahe. Der wirkliche Stromverlauf dürfte durch die Kurve 2 in Fig. 13 dargestellt werden.

Nach raschem Aufhören einer sehr starken Strömung nimmt der Strom im ersten Augenblick den Wert

$$I_0' = e\,(n_- k_- + n_+ k_+)\,\frac{2\pi\, l\, U}{\ln \dfrac{R}{r}} \tag{2}$$

an, weil bei größerer Strömungsgeschwindigkeit die Ionendichten $n_+$ und $n_-$ praktisch im ganzen Elektrodenzwischenraum bestehen. Der Strom klingt dann auf Null ab. Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$I_0' = (c_A + c_K) \cdot U = I_{sA\infty} + I_{sK\infty}. \tag{4}$$

Die Summe der stationären Ströme über Anode und Kathode, die bestehen, wenn die Flüssigkeit sehr rasch strömt, ist gleich dem Strom, der im ersten Augenblick nach dem Aufhören der Strömung zustande kommt.

*β*) Die Ionisierung und die Rekombination im Elektrodenzwischenraum seien nicht vernachlässigbar ($q \neq 0$, $\alpha \neq 0$). Es wird also überall in der Flüssigkeit eine gleichmäßige Volumenionisierung, die die Stärke $q\,(\mathrm{cm^{-3}} \cdot \mathrm{sec^{-1}})$ hat, angenommen. Die Flüssigkeit hat also vor dem Eintritt in den Elektrodenzwischenraum die Ionendichten $n_+ = n_-$, die sich aus dem Gleichgewichtszustand $q = \alpha \cdot n_+ \cdot n_-$ ergeben. In dem Raumladungsgebiet (durch „+“ bzw. „—“ gekennzeichnet in Fig. 12) — betrachtet werde das vor der Anode ($CHB$) —, in dem die Dichte der positiven Ionen Null wäre, wenn keine Ionisation stattfände, werden je Zeiteinheit mehr Ionenpaare entstehen, als durch Wiedervereinigung verschwinden. Aus dem „Einzugsgebiet“ $CFG$ der Anode, das nach rechts durch die Ionenbahn ($E$) $FG$ begrenzt wird, die gerade noch auf die Anode mündet, werden

die je cm³ und sec entstehenden $q$ negativen Ionen fast alle auch auf die Anode gelangen. Wenn die Feldverzerrung durch die Raumladung nicht beachtet wird, gilt also für den Strom über die Anode die Gleichung

$$I_{sAn} = e \cdot n_- k_- \mathfrak{E}_A + f \cdot q \cdot e \cdot V_E .$$

$V_E$ ist das Volumen des oben definierten „Einzugsgebietes" $CFG$ und der Faktor $f$ soll die Wiedervereinigung im Einzugsgebiet berücksichtigen. $f \leqq 1$. Es kommt auf die relativen Größen von $q$ und $\alpha$ und damit $n_\pm$ an, ob die Wirkung der Raumladung überwiegt, durch die der Strom kleiner wird, oder ob die Wirkung der Ionisation überwiegt, durch die er größer wird als der durch Gleichung (1) gegebene Strom. Wenn die Ionisierungsstärke sehr groß ist (der Wiedervereinigungskoeffizient muß dann auch groß sein, Elektrolyte), werden auch in diesem Einzugsgebiet die Ionendichten $n_-$ und $n_+$ nahezu gleich groß, die Feldverzerrung wird also sehr klein und der Strom über die Anode kommt nahe dem Wert

$$I_0 = e(n_- k_- + n_+ k_+) \frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} .$$

In diesem Falle unterscheidet sich auch $I_s$ von $I_0$ sehr wenig.

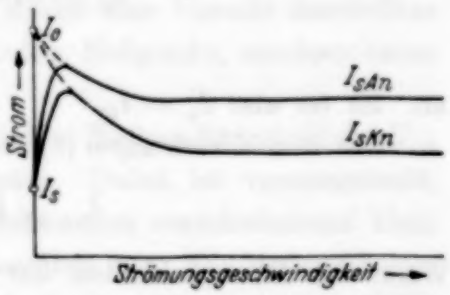



Fig. 14. Abhängigkeit des Stromes von der Strömungsgeschwindigkeit, wenn Ionisierung ($q$) und Rekombination ($\alpha$) im Elektrodenzwischenraum nicht vernachlässigbar sind.

Da aber das Ionisierungs- und Raumladungsgebiet mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit immer kleiner wird, wird sich der Strom bei genügend großer Strömungsgeschwindigkeit ($n \to \infty$) beliebig wenig von dem durch die Gleichungen (1) gegebenen unterscheiden.

Nimmt die Strömungsgeschwindigkeit gegen Null ab, dann dehnt sich der Ionisierungseinfluß- und Raumladungsbereich gegen den ganzen Elektrodenzwischenraum aus und die Größe des stationären Stromes verläuft gegen den Wert $I_s$, die Größe des stationären Stromes bei ruhender Flüssigkeit.

Infolge des Ionisierungseinflusses werden die Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven einen Verlauf haben, wie ihn Fig. 14 darstellt. Je nach den Ionisierungsverhältnissen können also Kurven der Art der Fig. 13, 2 (Überwiegen der Wirkung der Raumladung) oder der Fig. 14 (Überwiegen der Wirkung der Ionisierung) sich ergeben.

Nach raschem Aufhören einer sehr starken Strömung nimmt der Strom im ersten Augenblick auch in diesem Falle den Wert

$$I_0' = e\,(n_- k_- + n_+ k_+)\,\frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} \tag{2}$$

an, weil bei der großen Strömungsgeschwindigkeit praktisch im ganzen Elektrodenzwischenraum die Ionendichten gleich denen in der zuströmenden Flüssigkeit ($n_+ = n_-$) sind. Der Strom klingt aber in diesem Falle auf $I_s$ ab. Es gilt auch hier: $I_0' = I_{sA\infty} + I_{sK\infty}$. Da bei ruhender Flüssigkeit, wenn keine Spannung an den Elektroden liegt, auch im Elektrodenzwischenraum die Ionendichten $n_+$ und $n_-$ bestehen, nimmt der Strom im ersten Augenblick nach dem Anlegen der Spannung den Wert (Einschaltwert)

$$I_0 = e\,(n_- k_- + n_+ k_+)\,\frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} \tag{3}$$

an. Es ist also $I_0' = I_0$.

Aus den Gleichungen (1) folgt:

$$I_{sA\infty} : I_{sK\infty} = k_- : k_+.$$

Wenn die Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen verschieden sind, besteht demnach auch bei reiner Volumenionisierung ein Unterschied in der Größe der Ströme über die Anode und die Kathode, wenn die Flüssigkeit durch den Elektrodenzwischenraum strömt.

*b) Annahme: Volumenionisierung und Entstehung von Ionen an den Elektrodenoberflächen („Grenzflächeneffekt").* Da, wie in IV nachgewiesen wurde, positive Raumladungen infolge des Grenzflächeneffektes im Öl vor den Elektrodenoberflächen bestehen, werde auch hier die Entstehung positiver Ionen angenommen. Es ergibt sich dann:

$$\left.\begin{aligned} I_{sA\infty} &= e n_- k_- \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}} \cdot U + I_G(U) = c_A U + I_G(U), \\ I_{sK\infty} &= e n_+ k_+ \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}} \cdot U \qquad\qquad = c_K U. \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

Der Strom über die Kathode kann nur allein durch positive Ionen, die in der Flüssigkeit entstehen, zustande kommen. (Nur wenn die Spannung so klein ist, daß infolge des Grenzflächeneffektes an der Kathode entstehende

positive Ionen von der Strömung fortgeführt werden können, kann der Strom über die Kathode kleiner oder sogar entgegengesetzt gerichtet sein, wie bei reiner Volumenionisation; siehe Fig. 19).

Der Strom über die Anode kommt zustande zum Teil durch die Entladung der in der Flüssigkeit entstehenden Ionen ($c_A U$), zum anderen Teil durch die an der Anode entstehenden positiven Ionen, wenn diese durch die Wirkung des elektrischen Feldes und der Strömung fortgeführt werden ($I_G(U)$). Die entstehenden positiven Ionen, die mit negativen Ionen aus der Flüssigkeit rekombinieren, die ohnedies an der Anode entladen würden, geben natürlich keinen Beitrag zu $I_G(U)$.

Bei größer werdender Spannung wird $I_G(U)$ Sättigung zeigen, d. h. konstant werden ($K_G$), da die Entstehung der Ladungen in den Phasengrenzschichten nicht unendlich groß anzunehmen ist. Von der Sättigungsspannung für den Grenzflächeneffekt an wird also der Strom über die Anode in Abhängigkeit von der Spannung auch durch eine Gerade darstellbar sein, deren Verlängerung aber nicht durch den Nullpunkt, sondern einen Punkt auf der positiven Stromachse geht.

Die Strecke zwischen diesem Punkt und dem Nullpunkt entspricht $K_G$, dem Sättigungsstrom des Grenzflächeneffekts. Dabei ist vorausgesetzt, daß bei den großen Spannungen die Rekombination verschwindend klein wird, was sich allerdings nicht bestimmt behaupten läßt. Die Meßergebnisse für destilliertes Öl sprechen aber dafür.

Nach raschem Aufhören einer sehr starken Strömung nimmt der Strom im ersten Augenblick den Wert

$$I_0' = e(n_- k_- + n_+ k_+) \frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} + I_G \tag{2a}$$

an, aus dem gleichen Grunde, wie er bei Gleichung (2) angegeben wurde. Die positiven Flächenionen werden bei sehr großer Strömungsgeschwindigkeit auf Bahnen fortgeführt, die ganz dicht an der Anodenoberfläche verlaufen; sie haben also praktisch keinen Einfluß auf die Ionendichte im Elektrodenzwischenraum. Es ergibt sich dann auch hier:

$$I_0' = I_{A\infty} + I_{K\infty}, \tag{4}$$

$I_0'$ wird in diesem Falle nicht mit $I_0$ übereinstimmen, dem Strom, der im ersten Augenblick nach dem Anlegen der Spannung bei ruhender Flüssigkeit entsteht. Es ist

$$I_0 = e(n_- k_- + n_+ k_+) \frac{2\pi l U}{\ln \frac{R}{r}} + I_{G0}, \tag{3a}$$

$I_{G_0}$ ist größer als $I_G$, denn $I_{G_0}$ ist der Strom, der dadurch entsteht, daß sich die Grenzflächenraumladung, die im Ruhezustand und ohne Spannung besteht, nach Anlegen der Spannung in Richtung des Feldes in Bewegung setzt und ihre Verteilung ändert. $I_G$ entspricht aber dem stationären Strom infolge des Flächeneffekts.

*c) Annahme: Die Ionen entstehen durch Volumenionisation, können sich aber nicht frei auf die Elektroden entladen.* Vor den Elektroden wird, wenn Spannung angelegt wird, durch die Ionenstauung Raumladung entstehen, die andere Polarität wie die Elektrode hat. Die Feldstärke vor den Elektrodenoberflächen wird dadurch erhöht. Durch diese größere Feldstärke wird die Entladung der Ionen erzwungen. Der Strom wird stationär, wenn gleich viele Ionen entladen werden als aus der Flüssigkeit zuwandern. Dieser stationäre Strom ($I'_s$) ist natürlich kleiner als der Strom ($I_s$), der entstünde, wenn die Ionen sich frei entladen könnten.

Bei strömender Flüssigkeit wird sich die Raumladungsverteilung entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit ausbilden. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird die Raumladung, damit die Feldstärke an der Elektrode und deshalb der Strom über die Elektrode kleiner. Es ist also $I_{sA\infty} < c_A U$ und $I_{sK\infty} < c_K U$, daher $I'_0 > I_{sA\infty} + I_{sK\infty}$; denn für $I'_0$ gilt auch in diesem Falle Gleichung (2).

Wird angenommen, daß neben Volumenionisation *auch* ein merklicher Flächeneffekt besteht, dann ergeben sich im wesentlichen ähnliche Verhältnisse.

*2. Vergleich der Ergebnisse der ionenkinetischen Betrachtungen mit den Meßergebnissen. a) Nicht gereinigtes Öl (spez. Leitfähigkeit bei unendlich kleinem Strom* $\lambda_0 = 1$ *bis* $2 \cdot 10^{-14}$ Amp./Volt cm). Die Fig. 15, 16 und 17 zeigen die Abhängigkeit des stationären Stromes über die Anode (Richtung M–F; Kurven *A*) bzw. über die Kathode (Richtung F–M, Kurven *K*) von der Strömungsgeschwindigkeit des Öls für verschiedene Werte der Spannung an den Elektroden.

Der Verlauf dieser Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven entspricht den Ergebnissen aus den obigen Betrachtungen. Die Abnahme des Stromes mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit kann durch Abnahme der Wirkung der Ionisation innerhalb des Elektrodenzwischenraums zustande kommen. Sicherlich ist sie aber auch mitbedingt durch die Tatsache, daß die Ionen sich nicht frei auf die Elektroden entladen.

Der Strom über die Anode ist immer größer als der über die Kathode. Die negativen Ionen haben also größere Beweglichkeit als die positiven. $I'_0$, der Strom im ersten Augenblick, nach dem $n$ Null wurde, ist natürlich

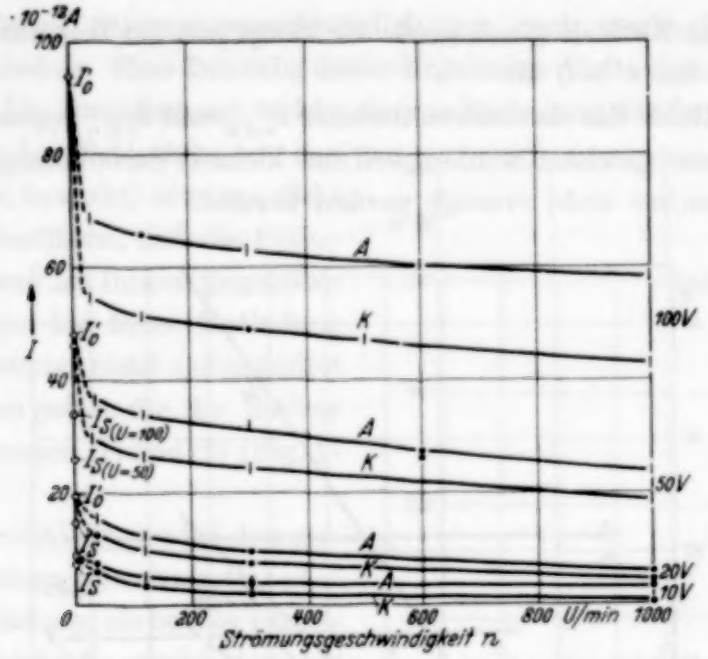



Fig. 15. Abhängigkeit des stationären Stromes über die Anode (*A*) und über die Kathode (*K*) von der Strömungsgeschwindigkeit $n$ (Parameter: Spannung, 10 bis 100 Volt).

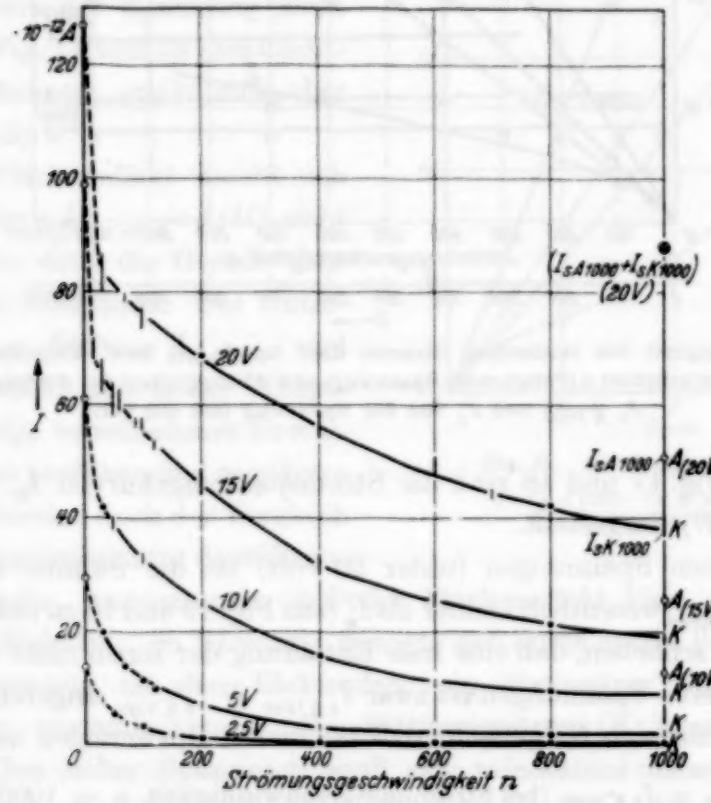



Fig. 16. Abhängigkeit des stationären Stromes über die Kathode (*K*) von der Strömungsgeschwindigkeit $n$; stationärer Strom über die Anode (*A*) bei $n = 1000$ (Parameter: Spannung, 2,5 bis 20 Volt).

für Anode und Kathode gleich groß. Er klingt mit der Zeit auf den stationären Strom bei $n = 0$ ab.

Daß die Größe des stationären Stromes $I_{sAn}$ und $I_{sKn}$ gegen $I_s$ verläuft, konnte nicht nachgewiesen werden, weil eine kleinere Strömungsgeschwindigkeit als 0,5 cm/sec nicht erzeugt werden konnte.

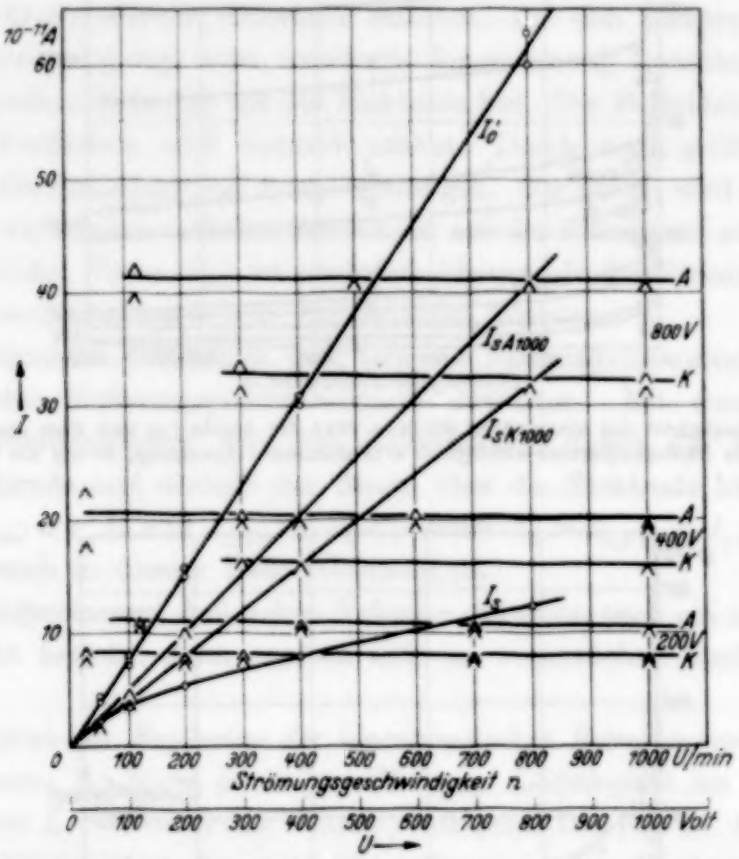



**Fig. 17. Abhängigkeit des stationären Stromes über Anode (*A*) bzw. Kathode (*K*) von der Strömungsgeschwindigkeit n (Parameter: Spannung) und Abhängigkeit der Ströme $J_s$, $J_{sA1000}$, $J_{sK1000}$ und $J_0'$ von der Spannung (bis 800 Volt).**

In den Fig. 17 und 18 sind die Stromspannungskurven $I_0$, $I_0'$, $I_{sA1000}$, $I_{sK1000} = f(U)$ dargestellt.

Bei kleinen Spannungen (unter 50 Volt) ist die Summe der Ströme $I_{sA1000} + I_{sK1000}$ wesentlich kleiner als $I_0'$ (aus Fig. 15 und 16 zu entnehmen)[1]). Daraus ist zu schließen, daß eine freie Entladung der Ionen nicht stattfindet.

Bei größeren Spannungen ist zwar $I_{sA1000} + I_{sK1000}$ ungefähr gleich $I_0'$, aber es wird zugleich festgestellt, daß bei diesen Spannungen auch bei den

[1]) $J_{sA1000}$ u. $J_{sK1000}$ (bei Strömungsgeschwindigkeit $n = 1000$) gelten bei kleinen Spannungen annähernd für $J_{sA\infty}$ u. $J_{sK\infty}$, da die Abnahme des Stromes mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nur mehr gering ist (Fig. 15 u. 16).

größtmöglichen Strömungsgeschwindigkeiten noch starke Raumladungen bestehen bleiben. Eine Deutung dieser Ergebnisse dürfte dann in folgendem bestehen: Die Raumladung, welche die zur Entladung der Ionen notwendige Erhöhung der Feldstärke an den Elektroden bewirkt, sitzt so dicht vor der Oberfläche, daß die Potentialverteilung im Innern gegenüber der, wie sie bei freier Entladung bestehen würde, nicht viel geändert wird. Dann gelten für die Ströme die Gleichungen (1) und (2) (Fig. 17 und 18).

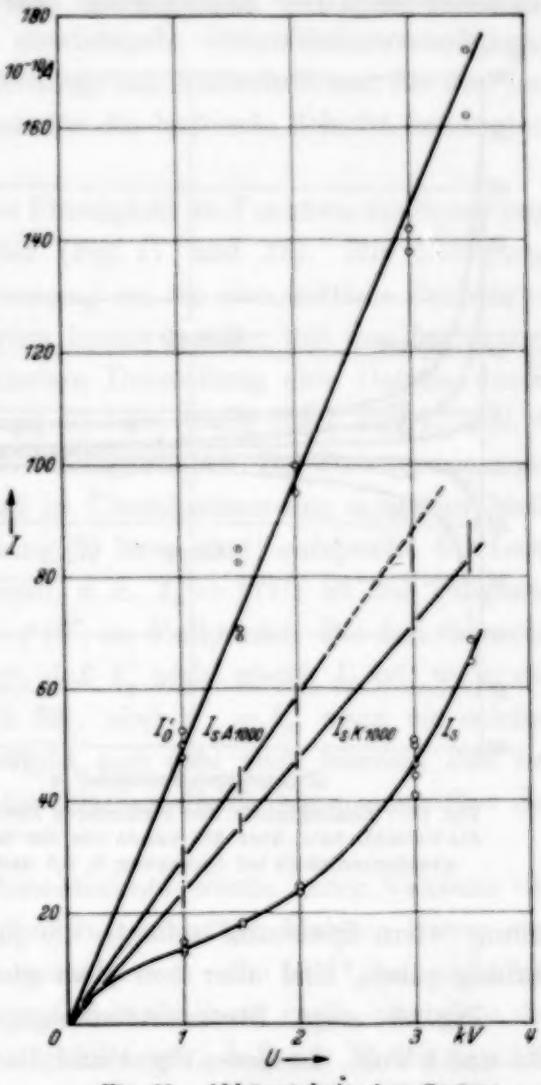



Fig. 18. Abhängigkeit der Ströme $J_s$, $J_{s\,A\,1000}$, $J_{s\,K\,1000}$ und $J'_0$ von der Spannung (bis 3,5 kV).

Unter 50 Volt, wo bei den großen Strömungsgeschwindigkeiten die Raumladung, die bei der Stromleitung entsteht, stark abgebaut wird, wie die Versuche zeigten, besteht die Proportionalität des Stromes mit der Spannung nicht mehr (in Fig. 17 und 18 nicht deutlich zu erkennen, ergibt sich aber aus Fig. 15).

Der Flächeneffekt macht sich in der Kurve $I_{sA\,1000} = f(U)$ nicht bemerkbar, denn die Gerade geht durch den Nullpunkt. Der Unterschied der Ströme $I_{s\,A\,1000}$ und $I_{s\,K\,1000}$ kommt also in der Hauptsache infolge verschiedener Beweglichkeit der positiven und negativen Ionen zustande. Auch der Vergleich mit den Ergebnissen für destilliertes Öl legt nahe, anzunehmen, daß der Flächeneffekt klein gegenüber dem Volumeneffekt ist. In VI wurde gezeigt, daß durch starke Strömung allein, ohne Spannung an den Elektroden, ein stationärer Strom von etwa $10^{-12}$ Amp. zustande kommt. Der Sättigungsstrom ($K_G$) des Grenzflächeneffektes (bei hoher Spannung) muß also mindestens diese Größe haben. Aber, wenn man ihn auch zehnmal größer annähme, wäre er noch klein gegenüber den Strömen infolge des Volumeneffektes und würde sich bei

der Strom-Spannungskurve $I_{\text{Å}\,1000} = f(U)$ noch nicht deutlich bemerkbar machen ($10^{-11}$ Amp. entspricht einem Skt. der Fig. 18).

Die schon erwähnte Tatsache, daß die infolge der Stromleitung entstehende negative Raumladung (vor der Anode) nach dem Abschalten der Spannung rascher verschwindet als die positive (vor der Kathode), kann sowohl durch die Möglichkeit der Wiedervereinigung der negativen Ionen mit positiven Flächenionen (bzw. einer Kompensation der Raumladung) erklärt werden, als auch dadurch, daß die negativen Ionen leichter entladen werden können als die positiven. Im letzteren Falle müßte allerdings die negative Raumladung vor der Anode dauernd kleiner sein als die positiven vor der Kathode. Die Stromstöße beim Einsetzen der Strömung (wenn Spannung anliegt), die ja ein Maß für die Größe der Raumladung geben, sind aber von etwa gleicher Größe.

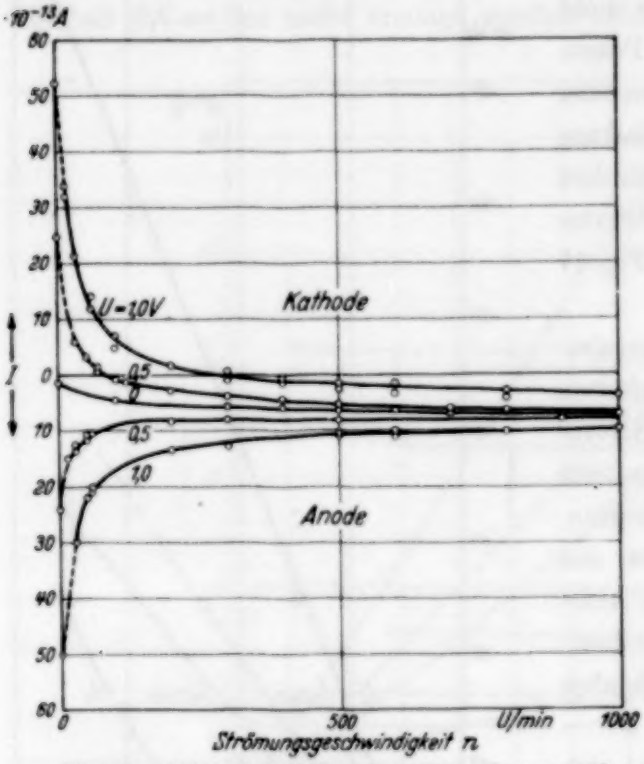



**Fig. 19. Abhängigkeit des stationären Stromes über die Kathode bzw. über die Anode von der Strömungsgeschwindigkeit bei Spannung 0, 0,5 und 1 Volt.**

Fig. 19 zeigt Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven für $U = 0$, 0,5 und 1 Volt. In dieser Figur sind die Ströme, die die Richtung Flüssigkeit –Metall (F–M) haben, nach oben, und die Ströme, welche die Richtung Metall–Flüssigkeit haben, nach unten aufgetragen.

Vor der Kathode besteht bei kleinen Geschwindigkeiten eine so große positive Raumladung (infolge der Stromleitung und der Ionenstauung wegen nicht freier Entladung), daß mehr positive Ionen aus der Flüssigkeit entladen werden, als aus der Grenzschicht entstehen. Wird aber bei großer Strömungsgeschwindigkeit die positive Raumladung schwächer, dann wird die Feldstärke an der Kathode so klein, daß mehr Ionen aus der Grenzschicht entstehen und (durch Diffusion) in die Strömung gelangen, als durch die Feldstärke Ionen aus der Flüssigkeit entladen werden: Der Strom

hat der Spannung entgegengesetzte Richtung (M–F). Wie die Stromstöße bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit zeigen, besteht vor der Anode schon bei diesen kleinen Spannungen bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit eine negative Raumladung (infolge Stromleitung und Ionenstauung). Die positive aus der Grenzschicht entstehende Grenzflächenraumladung wird von ihr überdeckt, was sich allerdings mit Sicherheit nur für den bewegten Teil der Flüssigkeit, nicht auch für die haftende Schicht behaupten läßt.

Der stationäre Strom bei ruhender Flüssigkeit als Funktion der Spannung ($I_s = f(U)$ zeigt Sättigungscharakter (Fig. 17 und 18). Die Sättigung wird aber nicht erreicht; von der Spannung an, die eine mittlere Feldstärke 5000 Volt/cm ergibt, wächst der Strom immer rascher mit der Spannung.

$I_0' = f(U)$ ergibt in der graphischen Darstellung eine Gerade durch den Nullpunkt [entsprechend Gleichung (2) bzw. (2a)]. Nach Fig. 17 und 18 hat diese ungefähr die Richtung der Tangente an die Stromspannungskurve $I_s = f(U)$. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit dem Meßergebnis: $I_0' = I_0$. Denn $I_0$ [Gleichung (3) bzw. (3a)] entspricht der Leitfähigkeit bei unendlich kleinem Strom, d. h. $I_0 = f(U)$ ist die Tangente an die Strom-Spannungskurve ($I_s = f(U)$ im Nullpunkt. Bei den theoretischen Untersuchungen wurde gezeigt, daß $I_0'$ nicht gleich $I_0$ ist, wenn ein merklicher Flächeneffekt besteht (S. 53), aber $I_0' = I_0$, wenn ein solcher nicht vorhanden ist (S. 52). Es ergibt sich also auch hieraus, daß bei nicht gereinigtem Öl die Wirkung des Flächeneffekts klein gegenüber der des Volumeneffekts ist.

*b) Destilliertes Öl.* Das Transformatorenöl wurde unter Vakuum destilliert. Seine spezifische Leitfähigkeit bei unendlich kleinem Strom war dann $\lambda_0 = (6—9) \cdot 10^{-16}$ Amp./Volt · cm ($\lambda_0 = (1—2) \cdot 10^{-14}$ bei nicht gereinigtem Öl). Aber die Leitfähigkeit änderte sich so rasch, nachdem das Öl in die offene Strömungsapparatur gefüllt war, daß nur Messungen, die am ersten Tage nach der Füllung ausgeführt wurden, einheitliche Ergebnisse brachten.

Die Fig. 20 zeigt Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven [$I_{sAn}$, $I_{sKn} = f(n)$] und die Fig. 21 Strom-Spannungskurven [$I_s$, $I_{sA500}$, $I_{sK500} = f(U)$]. Der Strom über eine Elektrode ist schon bei den kleinen Spannungen, bei denen hier gemessen wurde, über den ganzen Bereich der bei der Apparatur möglichen Strömungsgeschwindigkeit konstant. Für $I_{sAn}$ kann bei den kleinsten Geschwindigkeiten, die bei der Apparatur möglich sind, gerade noch festgestellt werden, daß es gegen $I_s$ abfällt, während für $I_{sKn}$ noch keine Abnahme feststellbar ist. Es bleibt daher offen, ob

die Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven einen genügend scharfen Knick haben, um die Ionenbeweglichkeit genau bestimmen zu können.

Da $k = \frac{\ln \frac{R}{r}}{2\pi l} \frac{\Phi}{U} = 2{,}8 \cdot 10^{-4} \frac{n}{U}$, ergibt sich aus $I_{s\,A\,n} = f(n)$ (Fig. 20) $k_- \leqq 5 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec · Volt. Es wird dann nach S. 61 $k_+ \leqq 2 \cdot 10^{-5}$.

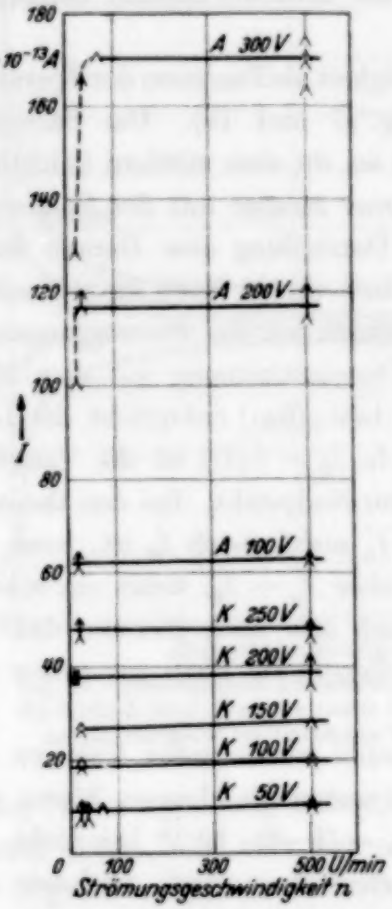



Fig. 20. Abhängigkeit des stationären Stromes über die Anode ($A$) bzw. die Kathode ($K$) von der Strömungsgeschwindigkeit $n$ (Parameter: Spannung) bei destilliertem Öl.

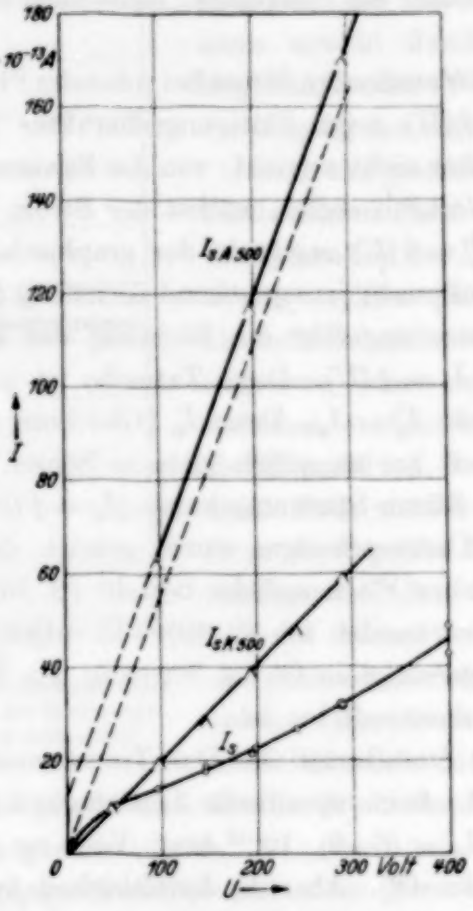



Fig. 21. Abhängigkeit der Ströme $J_s$, $J_{s\,A\,1000}$, und $J_{s\,K\,1000}$ von der Spannung bei destilliertem Öl.

Die Ionenbildung in Öl während seines Durchgangs durch den Elektrodenzwischenraum wird unmerklich, denn sonst müßten die Strom-Strömungsgeschwindigkeitskurven bei kleineren Geschwindigkeiten ansteigen (ehe sie gegen $I_s$ abfallen). Durch die Destillation ist demnach der Volumeneffekt kleiner geworden.

Aber auch der Grenzflächeneffekt wurde durch die Destillation verringert; denn die Ströme über die Elektroden bei Strömung des Öles, wenn

keine Spannung anliegt, haben höchstens noch eine Größe von $10^{-13}$ Amp., so daß ihr Nachweis schon unsicher ist ($10^{-12}$ Amp. bei nicht destilliertem Öl).

Aus dem Verlauf der Stromzeitkurven bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (wie in Fig. 10) ergibt sich, daß vor der Kathode eine kleine positive Raumladung infolge der Stromleitung entsteht, während vor der Anode eine Raumladung nicht nachzuweisen ist. Da der Strom ($I_{sAn}$) aber auch trotz des Abbaus der Raumladung durch größere Strömungsgeschwindigkeit konstant bleibt, ist zu vermuten, daß bei destilliertem Öl die Ionen frei entladen werden. Ob die Bedingung für freie Entladung

$$I_0' = I_{sA\infty} + I_{sK\infty} \tag{4}$$

erfüllt ist, konnte nicht geprüft werden; denn die Werte, die für $I_0'$ (nach Aufhören einer starken Strömung) gemessen wurden, sind zu klein, weil der Abfall des Stromes gegen $I_s$ so rasch erfolgt, daß das Anzeigeinstrument, das eine Einstellzeit von 3 sec hat, den größten Wert nicht mehr gibt. Es ergab sich also $I_0' < I_{sA\infty} + I_{sK\infty}$.

Für $I_{sK\infty}$ und $I_{sA\infty}$ als Funktion von $U$ ergibt sich (Fig. 21):

$$I_{sK\infty} = c_K \cdot U \qquad = 2{,}05 \cdot 10^{-14} \cdot U \text{ Amp.},$$
$$I_{sA\infty} = c_A \cdot U + K_G = 2{,}25 \cdot 10^{-14} \cdot U + 1{,}1 \cdot 10^{-12} \text{ Amp.}$$

Nach den Gleichungen (2) ist das Verhältnis der Beweglichkeiten $k_- : k_+ = c_A : c_K$. Danach ergibt sich $\frac{k_-}{k_+} = \frac{2{,}6}{1}$.

$K_G = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ Amp. kann man als den Sättigungsstrom des Flächeneffektes annehmen, da aus dem Verlauf der Strom-Spannungskurve $I_s = f(U)$ zu schließen ist, daß der Sättigungsstrom nicht wesentlich größer sein kann. $K = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ Amp.

Es soll aber auch bemerkt werden, daß der Spannungsbereich, für den einheitliche Messungen vorliegen, nur sehr klein ist (50 bis 300 Volt).

Hier soll noch darauf hingewiesen werden, daß auch die spezifische Leitfähigkeit $\lambda_{0G}$ bei unendlich kleinem Strom, die durch den Grenzflächeneffekt allein bedingt ist, bestimmt werden kann aus Messungen von $I_0$, $I_{sK\infty}$ und $I_{sA\infty}$ bei gleicher Spannung. Denn es ist

$$I_0 = (n_- k_- + n_+ k_+) e \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}} U + I_{0G},$$

$$I_{sK\infty} = n_+ k_+ e \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}} U,$$

$$I_{sA\infty} = n_- k_- e \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}} U + K_G,$$

daraus ergibt sich

$$I_{0G} = I_0 - I_{sK\infty} - I_{sA\infty} + K_G,$$

und nach $\lambda = \frac{I}{F\mathfrak{E}}$

$$\lambda_{0G} = \frac{I_{0G}}{U} \frac{\ln \frac{R}{r}}{2\pi l}.$$

$K_G$ ist aus $I_{sA\infty} = f(U)$ zu entnehmen. $I_0$ konnte für destilliertes Öl nicht gemessen werden, weil die Einstellzeit des Strommessers zu groß ist. Die Bestimmung von $I_0 = f(U)$ durch Aufsuchen der Tangente an die Strom-Spannungskurve $[I_s = f(U)]$ im Nullpunkt ist zu ungenau.

*3. Wechselspannungsmethode zum Nachweis der Entstehung von Ionen an den Elektroden und zur Messung ihrer Beweglichkeit.* An zwei Plattenelektroden, die in einem mit Chlorbenzol gefüllten Glasgefäß eingeschmolzen sind, wird Wechselspannung von kleiner Frequenz (2 bis 50 Per/sec) gelegt. Die Platten haben verschiedene Größe ($F = 2$ cm$^2$, $f = 1$ cm$^2$), ihr Abstand $\delta = 1$ mm. Ein in diesen Wechselstromkreis eingeschaltetes Spiegelgalvanometer bzw. ein Binantenelektrometer zeigt einen Gleichstrom an. Fig. 22 zeigt die Abhängigkeit des Gleichstromes von der Wechselspannung für verschiedene Frequenzen. Der Strom ist zeitlich konstant, wenn Spannung und Frequenz konstant sind. Er kann deshalb nur dadurch entstehen, daß an den Elektroden Ionen nur eines Vorzeichens oder mehr Ionen des einen als des anderen Vorzeichens auftreten und ihre Zahl der Elektrodenfläche proportional ist. Es gelangen während der entsprechenden Halbperiode der Spannung mehr Ionen von der großen auf die kleine Elektrode als während der anderen Halbperiode Ionen von der kleinen auf die große Elektrode kommen. An den Knickstellen der Gleichstrom-Wechselspannungskurven ist die Spannung gerade so groß, daß die Ionen, welche die entsprechende Beweglichkeit besitzen, während einer Halbperiode den Weg von einer zur anderen Elektrode zurücklegen. Für die Ionenbeweglichkeit ergibt sich: $k = \frac{\delta^2 \pi f}{\sqrt{2}\, U}$ für Plattenelektroden und $k = \frac{R^2 - r^2}{2} \pi \ln \frac{R}{r} \frac{f}{U}$ für konzentrische Zylinderelektrodenanordnung ($\delta$ = Plattenabstand, $R$ und $r$ sind die Zylinderradien, $f$ = Frequenz, $U$ = Effektivwert der sinusförmigen Wechselspannung für die Knickstelle). Voraussetzung ist, daß keine Feldverzerrung stattfindet. Genauere Messungen müßten auch deshalb mit Zylinderelektrodenanordnung ausgeführt werden.

Bei den in Fig. 22 dargestllten Messungen an Chlorbenzol entstanden positive Ionen an den Elektroden. Gemäß den zwei Knickstellen hatte

ein Teil davon eine Beweglichkeit zwischen 1 und $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, der andere Teil zwischen 3 und $8 \cdot 10^{-4}$ cm²/Volt · sec. Nach einer Reinigung von Gefäß und Flüssigkeit entstanden negative Ionen oder vielleicht Elektronen (im Überschuß) an den Elektroden. Die Beweglichkeit wurde nicht bestimmt.

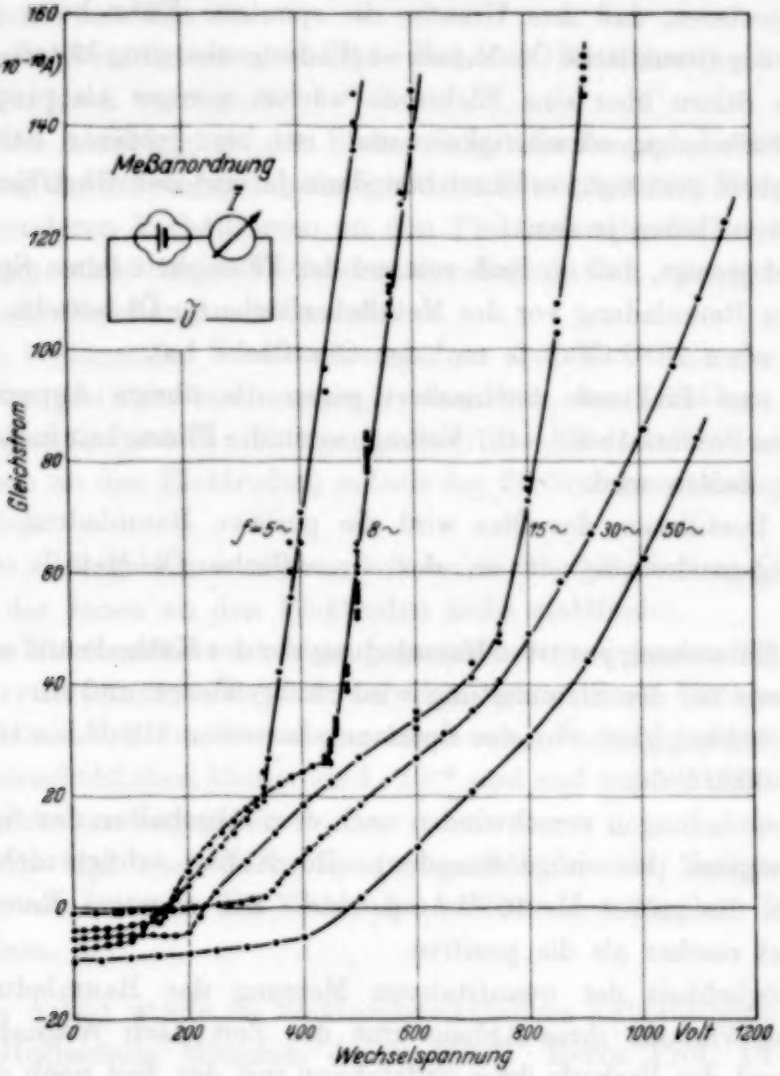



**Fig. 22. Gleichstrom in Abhängigkeit von der Wechselspannung an der Elektrodenanordnung aus verschieden großen Platten (Chlorbenzol). Parameter: Frequenz *f*.**

Diese Untersuchungen sollen im Elektrophysikalischen Institut der Technischen Hochschule München weitergeführt werden.

## *VIII. Zusammenfassung.*

Es wird eine Strömungsapparatur beschrieben, die es gestattet, Strömung von Flüssigkeit senkrecht zum elektrischen Felde zu erzeugen, zwecks Untersuchung der Stromleitungsvorgänge in dielektrischen Flüssigkeiten. Es ist eine Anordnung von konzentrischen Zylinderelektroden, durch

deren Zwischenraum die Flüssigkeit strömt. Untersucht wird Transformatorenöl.

1. Bei der Strömung von nicht gereinigtem Öl durch den Elektrodenzwischenraum, wenn keine Spannung an den Elektroden liegt, entstehen Ströme über jede Elektrode, welche die Richtung Metall–Öl haben. Es wird nachgewiesen, daß ihre Ursache die spontane Entstehung positiver Ladung an der Grenzfläche Öl-Metall ist (Ladungsübergang Metall-Flüssigkeit!). Der Strom über eine Elektrode wächst weniger als proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit und ist bei größerer Strömungsgeschwindigkeit gesättigt; es entstehen dann je $cm^2$ der Oberfläche 6 bis $7 \cdot 10^6$ positive Ionen je sec.

Es wird gezeigt, daß im Ruhezustand der Flüssigkeit (ohne Spannung) eine positive Raumladung vor der Metalloberfläche im Öl besteht, die eine Größe von etwa $10^{-12}$ Coul. je $cm^2$ der Oberfläche hat.

Wenn eine Elektrode hochisoliert gegen die übrige Apparatur ist, nimmt sie ein Potential von — 0,7 Volt an, wenn die Flüssigkeit in dauernder Strömung gehalten wird.

Durch Destillation des Öles wird die positive Raumladung und die Ionenbildungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche Öl–Metall sehr viel kleiner.

2. Die Entstehung positiver Raumladung vor der Kathode und negativer vor der Anode bei der Stromleitung wird nachgewiesen und ihre Größenordnung in Abhängigkeit von der Spannung bestimmt ($10^{-12}$ bis $10^{-8}$ Coul. bei 0,1 bis 3000 Volt).

Die Raumladungen verschwinden nach dem Abschalten der Spannung nur sehr langsam (bis einige Stunden). Ihr Abbau erfolgt nicht durch Rückströme, die größer als $10^{-14}$ Amp. sind. Die negative Raumladung verschwindet rascher als die positive.

Die Möglichkeit der quantitativen Messung der Raumladung, der Messung des Verlaufs ihres Abbaus mit der Zeit nach Wegnahme der Spannung und des Verlaufs ihrer Entstehung mit der Zeit nach dem Anschalten der Spannung wird diskutiert. Qualitativ wird festgestellt, daß die Raumladung nach dem Anlegen der Spannung sich allmählich bildet innerhalb der Zeit, in der der Strom vom Einschaltwert zum stationären Wert abfällt.

Es wird nachgewiesen, daß der größte Teil der Raumladung, die bei der Stromleitung entsteht, in sehr dünner Schicht ($^1/_{100}$ mm) vor der Elektrodenoberfläche sitzt. Sie entsteht, wenigstens zum Teil, durch Ionenstauung vor den Oberflächen, die deshalb erfolgt, weil die Ionen sich nicht frei entladen können.

Bei destilliertem Öl ist die positive Raumladung, die vor der Kathode entsteht, viel kleiner als bei nicht destilliertem; vor der Anode ist überhaupt keine Ladung mehr nachweisbar.

3. Es wird mittels der Strömungsmethode direkt nachgewiesen, daß Ionenbildung im Öl (Dissoziation, Volumenionisierung) am Zustandekommen des Stromes beteiligt ist.

Durch Destillation des Öles wird die Entstehungsgeschwindigkeit der Ionen stark verringert.

4. Die Abhängigkeit der Ströme über Anode und Kathode von der Spannung, der Störungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, den Ionenkonstanten und besonderen Verhältnissen an den Elektrodenoberflächen (Entstehung von Ionen, nicht freier Entladung der Ionen) wird eingehend diskutiert und durch Gleichungen dargestellt.

Bei bestimmten Voraussetzungen ist das Verhältnis der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen bzw. das Verhältnis der polaren Leitfähigkeiten und der Sättigungsstrom des Flächeneffektes (Entstehung von Ionen an den Elektroden) mittels der Strömungsmethode der Messung zugänglich.

Die Meßergebnisse zeigen, daß bei nicht destilliertem Öl freie Entladung der Ionen an den Elektroden nicht stattfindet.

Der Flächeneffekt ist klein gegenüber dem Volumeneffekt.

Für destilliertes Öl wird die Beteiligung eines Flächeneffektes am Zustandekommen des Stromes nachgewiesen. Es wird festgestellt, daß die Ionenbeweglichkeiten kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ sind und das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten angegeben.

5. Es wird eine Wechselspannungsmethode zum Nachweis der Entstehung von Ionen an den Elektroden und zur Messung ihrer Beweglichkeit angegeben.

Die Arbeit wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt. Herrn Prof. Dr.-Ing. W. O. Schumann danke ich ergebenst für die Anregung und die stete Förderung der Arbeit. Ebenso danke ich bestens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch Gewährung der Mittel die Ausführung der Arbeit ermöglichte.

# Berechnung der Intensität der Interferenzlinien auf den Röntgenogrammen von Debye.

Von **N. Zelljakoff, A. Stefanowsky** und **J. Hurgin** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1935.)

**Die vorliegende Abhandlung zeigt, daß die Theorie für die Berechnung der Linienintensität auf den Debyeschen Röntgenogrammen einer wichtigen Ergänzung bedarf. Ein neuer Faktor wird in die Grundformel eingeführt, nämlich: die Abhängigkeit der Intensität von der Breite des Büschels, welches an der Reflexion unter dem gegebenen Winkel teilnimmt.**

Beim Studieren der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der physischen Struktur des Katalysators müssen wir uns öfters der von Debye und Scherrer zum Zwecke der Erforschung der Materie ausgearbeiteten röntgenographischen Methode bedienen. Um eine vollständige Charakteristik des physischen Zustandes des Katalysators zu erlangen, ist es unbedingt nötig, die Intensität der Debyeschen Ringe[1]) theoretisch zu ermitteln und die gefundenen Werte mit den experimentell erhaltenen zu vergleichen. In den meisten Fällen bilden die Ergebnisse der Intensität von Interferenzlinien den wichtigsten Teil in der Charakteristik des physischen Zustandes des vorliegenden Katalysators. Eine Veränderung in der Intensität der Linien weist auf eine Änderung im physischen Zustande der Proben hin, welche dem Einfluß irgendwelcher physischen oder chemischen Faktoren ausgesetzt sind.

In einer Reihe von sehr wichtigen Fällen katalytischer Reaktionen ist es gelungen, gerade mittels des Studiums der Linienintensität eine gesetzmäßige Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der physischen Struktur des Materials des Katalysators zu bestimmen.

Wir haben z. B. eine derartige Abhängigkeit für den Katalysator der Ammoniaksynthese[2]) und auch für diejenige der Methanolsynthese festgestellt. In beiden Fällen haben wir beobachten können, daß ein scharfes Fallen in der katalytischen Aktivität im Zusammenhang mit der durch die Einwirkung einer hohen Temperatur hervorgerufenen Regelung des Kristallgitters des Katalysators auftrat. Wir beurteilten die Regelung des Kristallgitters nach der Veränderung der Linienintensität auf den Röntgenogrammen, die wir von den für unser Studium erwählten Proben erhielten.

---

[1]) Die Interferenzlinien auf den Röntgenogrammen von Debye werden oft Debyesche Ringe genannt. Wir werden sie aber einfach Linien nennen. — [2]) Ein Artikel in C. R. Acad. Sci. URSS. **8**, 21, 1935.

Bei unserer Arbeit hat uns das Verhältnis der Intensivitäten der Reflektionen von Flächen geringerer Ordnung zu den Reflektionen mit einem Index höherer Ordnung als ein unmittelbares Kriterium für die Regelung des Gitters gedient[1]). Wenn wir die experimentellen Angaben der Korrelation zwischen der Intensität von Linien verschiedener Ordnung mit dem Verhältnis der theoretisch ermittelten Intensität derselben Linien vergleichen, sehen wir, daß sie stark voneinander abweichen. Diese Abweichung war so groß, daß sie durchaus nicht einer Ungenauigkeit im Experimentieren zugeschrieben werden konnte, um so mehr, als die experimentellen Ergebnisse der Intensität mittels einer mit Hilfe eines Mikrophotometers mehrfach ausgeführten Abmessung erhalten wurden.

Einen gleich großen Unterschied zwischen experimentell gefundenen und theoretisch ermittelten Korrelationen der Intensitäten haben wir auch bei Weber[2]) entdeckt.

Auch in unseren früher ausgeführten Arbeiten erweist sich in der Regel das experimentell gefundene Verhältnis der Intensität bedeutend kleiner als dasjenige, welches sich bei der theoretischen, nach allgemein angenommenen Methoden ausgeführten Berechnung ergibt. Die Intensität einer Linie wird gewöhnlich in der folgenden allgemein bekannten Weise dargestellt:

$$J' = K \cdot H\, W\, A\, \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}\, |\, \Sigma\, |^2, \qquad (1)$$

wo $K$ der Proportionalitätsfaktor ist.

$H$ ist der Häufigkeitsfaktor reflektierender Flächen mit bestimmten Indizes, $W$ der Faktor der Temperatur, welcher nach der von Debye ausgearbeiteten Theorie folgendermaßen bezeichnet wird:

$$W = e^{-\frac{a\,T}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta},$$

wobei $\alpha$ ein für jeden Stoff charakteristischer und aus der Wärmekapazität berechenbarer Koeffizient, $1 + \cos^2 \vartheta$ ein Polarisationsfaktor und $1/\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta$ der sogenannte Lorenzfaktor ist.

$|\Sigma|^2$ bezeichnet den als eine Funktion der Koordinatenatome auftretenden Strukturfaktor, $A$ ist der Atomfaktor.

Alle diese in der Formel (1) auftretenden Faktoren sind so streng, sowohl physisch als auch mathematisch, begründet, daß man kaum die

[1]) Vgl. J. Hengstenberg u. H. Mark, ZS. f. Phys. **61**, 435, 1930. — [2]) S. Weber, ZS. f. Krist. **57**, 398, 1922.

Möglichkeit zulassen könnte, die Abweichung zwischen Theorie und Praxis auf eine Ungenauigkeit zurückzuführen.

Aus der folgenden Tabelle können wir die Größe des Unterschiedes zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen ersehen.

Tabelle 1. ZnO. Das Verhältnis der Intensität nach Webers Angaben (Cu-Strahlen).

| Gemessen | | Berechnet |
|---|---|---|
| $\frac{J(100)}{J(200)}$ | 2,25 | 5,18 |
| $\frac{J(101)}{J(202)}$ | 2,22 | 8,58 |
| $\frac{J(002)}{J(004)}$ | 1,86 | 14,32 |

Tabelle 2. ZnO. Das Verhältnis der Intensität nach unseren Angaben (Fe-Strahlen).

| Gemessen | | Berechnet |
|---|---|---|
| $\frac{J(100)}{J(200)}$ | 2,51 | 4,63 |
| $\frac{J(101)}{J(202)}$ | 4,69 | 6,17 |
| $\frac{J(002)}{J(004)}$ | 2,51 | 13,25 |

Hier müssen wir erwähnen, daß die von uns angeführten Ergebnisse einem nicht völlig geregelten Gitter entsprechen. Man kann also voraussetzen, daß bei einem völlig geregelten Gitter das Verhältnis der Intensitäten kleiner als das angegebene sein muß und infolgedessen noch mehr von den theoretischen Berechnungen abweichen wird. Außerdem muß noch erwähnt werden, daß wir bei der Berechnung der theoretischen Intensitäten weder den Atomfaktor, noch den Temperaturfaktor berücksichtigt haben. Ziehen wir die letzteren in Betracht, so wachsen die angeführten Verhältnisse beträchtlich und der Unterschied zwischen Theorie und Praxis tritt schärfer hervor.

Wenn wir diese Frage näher betrachten, sehen wir folgendes: Sind die Röntgenogramme nach der Pulvermethode erhalten, so können die theoretischen Berechnungen der Intensität darum nicht mit den experimentalen übereinstimmen, weil sie augenscheinlich unvollkommen sind. In der Formel (1) fehlt nämlich solch ein wichtiger Faktor, wie die Breite eines gewissen Teiles des Strahlenbündels, welcher an der gegebenen Reflektion teilnimmt. Es ist klar, daß mit der Änderung des Winkels der Strahlenrichtung auch die Größe desjenigen Teiles des Strahlenbüschels, welcher an der Reflektion unter diesem Winkel teilnimmt, wesentlich verändert wird.

Wir nehmen als Probe einen Zylinder, auf welchen ein primäres Büschel von Röntgenstrahlen fällt, (Fig. 1). Die Breite des Büschels wird durch den Durchmesser der Probe ($2\,R$) bestimmt. Wir bezeichnen mit $\varrho$ den Teil

des Büschels, welcher an der Reflektion derjenigen Seiten teilnimmt, die unter dem Braggschen Winkel $\vartheta$ zum Büschel liegen. Wir nehmen weiter an, daß die Reflektion nur an der Oberfläche der Probe stattfindet. (Für Proben, die einen großen Absorptionskoeffizienten haben, ist diese Annahme vollständig berechtigt.)

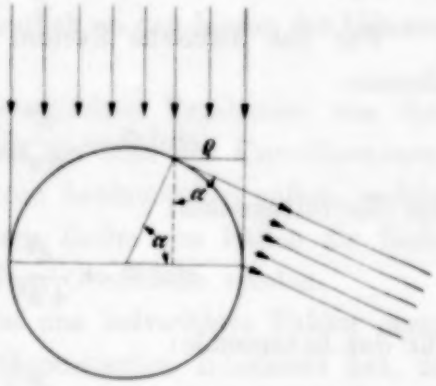


Fig. 1.

Drücken wir jetzt $\varrho$ durch die schon bekannten Werte $2R$ und den von fallenden und reflektierten Strahlen gebildeten Winkel $\alpha = 2\vartheta$ aus, so wird, wie ersichtlich

$$\varrho = R - Q, \quad \text{wo} \quad Q = R\cos\alpha$$

ist; daraus folgt

$$\varrho = R - R\cos\alpha = R(1 - \cos\alpha).$$

Dividieren wir beide Teile der Gleichung durch $2R$, so bekommen wir den gesuchten Ausdruck, der die Abhängigkeit der Breite des an der Reflektion unter einem bestimmten Winkel beteiligten Büschelteiles von den Werten dieses Winkels wiedergibt:

$$\boxed{\frac{\varrho}{2R} = \sin^2\vartheta.}$$

Wenn wir annehmen, daß die Intensität der Reflektion proportional der Breite des an der Reflektion beteiligten Büschels sei, so können wir jetzt die Formel der Intensität der Debyeschen Linien folgendermaßen darstellen[1]):

$$J = K' \sin^2\vartheta, \tag{2}$$

wo $K'$ die ganze rechte Seite des Ausdrucks (1) bedeutet.

Es ist leicht zu ersehen, daß der neue Faktor die Intensität der Linien höherer Ordnung viel mehr vergrößern wird, als die Intensität der Linien kleinerer Ordnungen, was auch mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Es ist bekannt, daß aus der allgemeinen quadratischen Form des Gitters

$$\frac{1}{d^2} f_1 h^2 + f_2 k^2 + f_3 l^2 + f_4 hk + f_5 kl + f_6 hl,$$

[1]) Das ist nur für Proben mit einem hohen Absorptionskoeffizienten annehmbar, z. B. für Elemente, deren $N = 26$ und höher ist.

wo $f_1 f_2 f_3 \ldots$ die Koeffizienten, die von der Länge der Achsen und dem zwischen ihnen liegenden Winkel abhängen, sowie aus der Braggschen Gleichung (4) $n\lambda = 2\,d \sin\vartheta$ die Korrelation, welche $\sin^2\vartheta$ mit den Indizes $(h, k, l)$ verbindet, für jedes Kristallsystem erhalten werden kann.

Für das kubische System wird folgende Gleichung als Korrelation dienen:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2);$$

für das tetragonale:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2\right);$$

für das hexagonale:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2}l^2\right];$$

für das rombische:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right).$$

Diese Korrelationen sowie die Grundgleichungen von Bragg lassen für die Intensitäten der bezüglichen Reflektionen verschiedener Ordnung folgende Verhältnisse zu: die Intensitäten der Reflektionen verschiedener Ordnungen verhalten sich wie Quadrate dieser Ordnungen.

$$\frac{J^{(n)}}{J^{(n_1)}} = \frac{n^2}{n_1^2}.$$

Es ist klar, daß dies Verhältnis nur bei isolierter Betrachtung der Einwirkung des von uns angeführten Faktors als richtig angenommen werden kann.

Die von uns vorgeschlagene Formel drückt die wahre Korrelation der Intensitäten der Linien viel besser auf den Röntgenogrammen von Debye aus.

Tabelle 3.

| Verhältnis der Intensitäten nach Weber | | | Nach unseren Angaben | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Gemessen | Berechnet | | Gemessen | Berechnet | |
| | Nach Gleichung (1) | Mit unserem Faktor | | Nach Gleichung (1) | Mit unserem Faktor |
| 2,25 | 5,18 | 1,3 | 2,51 | 4,63 | 1,15 |
| 2,22 | 8,58 | 2,14 | 4,69 | 6,17 | 1,54 |
| 1,86 | 14,32 | 3,58 | 2.51 | 13,25 | 3,31 |

Der Vergleich der nach der Formel (2) mit praktischen Angaben erhaltenen Werte zeigt, daß man die vorkommenden Abweichungen jetzt als Folge der Unvollkommenheit des Kristallgitters erklären kann, da diese Werte höher als die entsprechenden experimentellen sind, wobei die Unvollkommenheit des Gitters selbstverständlich an den Linien der höheren Ordnungen mehr zur Geltung kommt.

Die Größe der Abweichung der theoretischen Ergebnisse von den experimentellen kann in dieser Hinsicht als ein Maß der Unvollkommenheit des Gitters, als ein Maß der Anzahl von Lockerstellen gelten, welche gemäß unserer Bestimmung in einer ganzen Reihe von Fällen die Rolle von aktiven Mittelpunkten der katalytischen Oberfläche spielen.

Aus Obigem ersehen wir, daß der von uns betrachtete Faktor einen großen Einfluß auf den Zahlenwert der theoretischen Intensität hat, da er z. B. bei der Reflektion der ersten und vierten Ordnung das Verhältnis der Intensitäten um das Sechzehnfache verändert.

*Leningrad*, Staatliches Institut für Hochdruck.

# Über den Einfluß der Anlagerung auf Feldverteilung und Leitfähigkeit.

Von **W. O. Schumann** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. September 1935.)

Bei einer Reihe von Messungen über die Leitfähigkeit fester und flüssiger Medien hat sich die Anlagerung der Elektrizitätsträger als ein wesentlicher Faktor gezeigt. Die angelagerten Träger haben stets gegenüber den frei beweglichen eine sehr geringe Geschwindigkeit.

Wenn die ursprünglichen Träger nicht im Dielektrikum selbst erzeugt sind, sondern von einer Elektrode aus einströmen, so gilt für sie im eindimensionalen Problem die Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial p u}{\partial x} - \varkappa p u. \tag{1}$$

Es bedeutet $p$ (positive) Primärteilchendichte, $u$ die Teilchengeschwindigkeit, $\varkappa$ die Anlagerungswahrscheinlichkeit, die vom Felde $E$ unabhängig sei. Bezeichnet man die Dichte der angelagerten Teilchen mit $P$ und deren Geschwindigkeit mit $U$, so gilt für diese

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \varkappa p u - \frac{\partial P U}{\partial x}. \tag{2}$$

Sind die angelagerten Teilchen unbeweglich, $U = 0$, so gibt es für den stationären Zustand nur die Lösung $pu = 0$, denn dauerndes Einströmen von Teilchen würde die Dichte $P$ auf $\infty$ bringen. Dieses Nullwerden des Stromes ist dadurch verursacht, daß gemäß der Gleichung für die Feldverteilung

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{p + P}{\Delta} \tag{3}$$

das Feld an der Einströmungselektrode immer geringer, unter Umständen sogar negativ wird und dadurch das Einströmen weiterer Teilchen verhindert. Die Verteilung der Raumladung nach Beendigung des Stromes hängt in komplizierter Weise von der Beweglichkeit $u$, der Anlagerungswahrscheinlichkeit $\varkappa$ und der Auslösefunktion der stromgebenden Elektrode ab.

Sind die angelagerten Teilchen auch beweglich, so folgt für den stationären Zustand aus (1)

$$p u = (p u)_0 \cdot e^{-\varkappa x} \tag{4}$$

und aus (1) und (2)

$$pu + PU = \text{const} = i, \tag{5}$$

$$PU = i - (pu)_0 e^{-\varkappa x}$$

und

$$= i(1 - e^{-\varkappa x}),$$

da für $x = 0$ auch $P = 0$ ist. Ist das Material nicht homogen, so kann $\varkappa$ auch von $x$ abhängig sein, z. B. bei schichtartigem Aufbau eine mehr oder weniger periodische Funktion von $x$, die allerdings nie negativ werden kann.

Statt (4) erhält man dann für $pu$

$$pu = i e^{-\int_0^x \varkappa \, dx},$$

d. h. einen ungleichmassig, eventuell in vielen einzelnen Stufen abnehmenden primären Trägerstrom. Eine entsprechende Stufung müßte sich auch im Felde zeigen. Setzt man die Geschwindigkeiten proportional der Feldstärke

$$u = lE \quad \text{und} \quad U = LE,$$

so ergibt sich der Feldverlauf als

$$\frac{\Delta}{2}(E_x^2 - E_0^2) = i x \left\{\frac{1}{l} + \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{l}\right)\left[1 - \frac{1}{x}\int_0^x e^{-\int_0^x \varkappa \, dx} \, dx\right]\right\},$$

was für $\varkappa = \text{const}$ übergeht in

$$\frac{\Delta}{2}(E_x^2 - E_0^2) = i x \left\{\frac{1}{l} + \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{l}\right)\left[1 - \frac{1}{\varkappa x}(1 - e^{-\varkappa x})\right]\right\}.$$

Die Strom-Spannungsbeziehung hängt auch hier stark von der Beziehung zwischen $E_0$ und $i$, d. h. von der Austrittsarbeit der stromliefernden Elektrode ab. Die Anlagerung verringert den Strom bei gegebener Spannung.

Sind die Anlagerungsmöglichkeiten nicht unbeschränkt, sondern sind je cm³ nur eine beschränkte Zahl von Plätzen $A$ vorhanden, so verringert sich deren Zahl in gleicher Höhe, als sich Teilchen angelagert haben. Sind die angelagerten Teilchen unbeweglich, so gilt

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial A}{\partial t} = c p A u, \tag{6}$$

wo $c$ eine Anlagerungskonstante bedeutet.

Es ist also

$$\frac{\partial (P + A)}{\partial t} = 0, \quad \text{d. h.} \quad P + A = f(x).$$

Wenn im Einschaltmoment $t = 0$, $P = 0$ ist, ist $A = f(x)$; und im stationären Zustand $t = \infty$, wo $A = 0$ ist, ist dann $P = f(x)$. Je nach der räumlichen Verteilung der Anlagerungsplätze können die verschiedensten Raumladungsformen auftreten. Hier ist auch im stationären Zustand ($A = 0$) Dauerstrom möglich. Für die Primärteilchen gilt jetzt, da keine Anlagerung mehr stattfindet, $pu = i$ und für die Feldverteilung

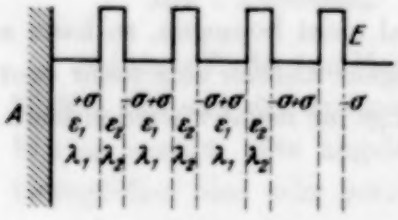


Fig. 1.

$$\Delta \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{i}{lE} + f(x),$$

d. h. das Eigenfeld des Stromes lagert sich über das Feld der angelagerten Ionen, die den Strom verringern. Bei inhomogenem Dielektrikum kann $f(x)$ eine stark schwankende Funktion sein, auf jeden Fall wird das Feld an der Eintrittselektrode verringert.

Gelegentlich sind bei festen Dielektriken auch Rückströme und Spannungen beobachtet worden, ohne daß eine Feldverzerrung nach der Aufladung vorhanden war[1]). Rein phänomenologisch läßt sich zu deren Erklärung die Maxwellsche Schichtentheorie heranziehen.

Denkt man sich z. B. einen Kristall inhomogen abwechselnd aus Schichten sich regelmäßig wiederholender Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit aufgebaut, Fig. 1, so werden an den Schichtgrenzen der Größe nach gleiche, dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Flächenladungen $\sigma$ auftreten, die eine mäanderartige Feldverteilung ergeben, wie in Fig. 1 skizziert. Im stationären Zustand ist ja an jeder Grenze $\frac{\mathfrak{D}_a}{\mathfrak{D}_b} = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_b} \cdot \frac{\lambda_b}{\lambda_a}$, wenn $\varepsilon$ die Dielektrizitätskonstante und $\lambda$ die Leitfähigkeit bedeutet. Ist die eine Sorte dieser Schichten (oder auch beide) mikroskopisch dünn, so wird die Messung nur einen makroskopischen Mittelwert, d. h. ein homogenes Feld vortäuschen. Nichtsdestoweniger werden die zahlreichen aufgespeicherten Raumladungen zu Rückspannungen und Rückströmen Anlaß geben. Der Rückstrom wird aus einer Summe vieler Exponentialfunktionen bestehen, wenn viele solche Schichten vorhanden sind.

Zur Zeit *Grandau*, den 6. September 1935.

---

[1]) Z. B. in mehreren Arbeiten A. Smekals, so weit ich mich erinnere. Literatur ist mir zur Zeit nicht zugänglich.

# Über die Verteilung des Th C″ in Thallium-Salzlösungen.

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 25. Oktober 1935.)

Es wird eine auffallende Übereinstimmung zwischen den Verteilungszahlen des ThC″ und Astons Häufigkeiten der beiden Tl-Isotope 203 und 205 festgestellt.

In einer früheren Notiz[1]) habe ich darüber berichtet, daß sich das radioaktive Thalliumisotop ThC″ zwischen $Tl^{\cdot}$- und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nicht im Verhältnis der anwesenden Massen verteilt.

Die folgende Tabelle, gewonnen aus zahlreichem weiteren Versuchsmaterial, bringt die Lösung des Problems näher.

| $Tl^{\cdot}$ in Gramm | $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ in Gramm | % Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität des Th C″ am $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ ($NH_3$-Fällung) | % Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität des Th C″ am $Tl^{\cdot}$ (HCl-Fällung) | |
|---|---|---|---|---|
| 0,078 | 0,088 | 32,3 % | | Nitratlös. Mittel aus 6 Vers. |
| 0,039 | 0,036 | 25,9 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,0487 | 0,0564 | 29,8 | 79,5 % | |
| 0,0156 | 0,0156 | 25,4 | | |
| 0,0147 | 0,0148 | 27,1 | 79,2 | „ „ je 2 „ |
| 0,041 | 0,038 | 22,9 | | „ „ aus 4 „ |
| 0,034 | 0,027 | 25 | | Sulfatlös. Mittel aus 1 Vers. |
| 0,011 | 0,018 | 35,6 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,034 | 0,035 | 33 | | „ „ „ 1 „ |
| 0,034 | 0,04 | 39 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,017 | 0,02 | 27 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,0085 | 0,01 | 25 | | |
| 0,034 | 0,04 | 33,8 | | „ „ „ 1 „ |
| 0,017 | 0,02 | 29 | | „ „ „ 1 „ |
| 0,034 | 0,04 | 39 | | „ „ „ 1 „ |
| 0,025 | 0,024 | 1 Vers. 23,7 | 2 Vers. 67 % | |
| 0,025 | 0,024 | 1 Vers. 25,4 | 2 Vers. 66,5 | |
| 0,025 | 0,024 | | 75,1 | „ „ „ 1 „ |
| 0,013 | 0,012 | | 77 | „ „ „ 1 „ |
| 0,025 | 0,024 | 27,4 | | „ „ „ 1 „ |
| 0,054 | 0,071 | 35 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,04 | 0,034 | 22,6 | | „ „ „ 7 „ |
| 0,04 | 0,034 | 23,4 | | „ „ „ 18 „ |
| 0,04 | 0,039 | 6 Vers. 24,8 | 7 Vers. 71 | |
| 0,04 | 0,039 | | 73,2 | „ „ „ 4 „ |
| 0,04 | 0,039 | 37 Vers. 26,6 | 20 Vers. 72,7 | „ „ |
| 0,044 | 0,0395 | 29,9 | | „ „ „ 20 „ |
| | | 28,6 | | „ „ „ 14 „ |
| 0,053 | 0,053 | 29 | | „ „ „ 2 „ |
| 0,027 | 0,028 | 31 | | „ „ „ 2 „ |

[1]) ZS. f. Phys. **87**, 410, 1934.

Nimmt man das radioaktive Thalliumisotop ThC'' mit einem Gemisch gleicher Konzentration $Tl^{'}$- und $Tl^{'''}$-Ionen auf, trennt einerseits $Tl^{'''}$ von $Tl^{'}$ durch $NH_3$-Fällung, so werden am abgetrennten $Tl^{'''}$ *etwa* 30 % *der Gesamt-γ-Aktivität*, andererseits *am mit* HCl *gefällten* $Tl^{'}$ *etwa* 70 % *der Gesamt-γ-Aktivität* festgestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den relativen prozentischen Häufigkeiten der beiden im Tl vorkommenden Isotope überein:

| | |
|---|---|
| 203 | 29,6 %*) |
| 205 | 70,4 % |

Beim Tl führt offenbar der Valenzwechsel zu einer Isotopentrennung in dem Sinne, daß das schwerere Isotop unter gegebenen Verhältnissen eine größere Affinität zur einwertigen Ionenform hat.

Den Herren Prof. Friedrich und v. Bayer danke ich für erwiesene Gastfreundschaft.

*Berlin*, 24. Oktober 1935.

*) Siehe F. Kohlrausch, Prakt. Physik 1935, S. 932.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

# Das elektronenoptische Strukturbild und seine Aussagen über die Emissionsverhältnisse bei Barium-Nickel-Kathoden.

Von **E. Brüche** in Berlin.

Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1935.)

I. Entstehen des Strukturbildes. Das Strukturbild als Endzustand. Bariumwanderung auf der Kathode. Art der Bariumwanderung. Art der überdampften Schichten. II. Strukturbild und Austrittsarbeit. Stromverhältnisse. Unterschiede in den Austrittsarbeiten. Strukturbild bei lichtelektrischer Elektronenauslösung. Fragen der Belegung. III. Einige Folgerungen. Emissionsmessungen als Mittelwerte. Feldverhältnisse auf der Kathode. Bedeutung der Korngrenzen. Schrot- und Funkel-Effekt.

Aus dem elektronenoptischen Strukturbild, das bei Untersuchungen von Glühkathoden mit dem Elektronenmikroskop beobachtet wird[1]), folgt, daß bei glühenden Metallen die spezifische Emission und damit die Austrittsarbeit sowie das Oberflächenpotential der einzelnen Kristallite verschieden ist.

Diese Beobachtungen stehen mit lichtelektrischen Messungen über die Austrittsarbeiten an verschiedenen Flächen eines Einkristalls in Übereinstimmung.

Die Feststellung ist wichtig für den Austritt der Elektronen aus Metallflächen beim Glühen, wo sich beim Anlegen schwacher Felder die Abweichungen von der Schottky-Gleichung auf diese Weise verstehen lassen und bei elektrolytischen Vorgängen, wo sich den „Lokalelementen" des Chemikers, mit denen er die Korrosion erklärt, ein anschaulicher Sinn geben ließe.

Das elektronenoptische Strukturbild ist von uns bisher nur unter dem Gesichtpunkte einer für den Metallographen interessanten und zu Strukturuntersuchungen ausnutzbaren Erscheinung betrachtet worden. Inzwischen sind die Grundvorstellungen soweit geklärt und ist soviel Beobachtungsmaterial gesammelt, daß es an der Zeit zu sein scheint, eine Zusammenstellung und erste Ordnung des Materials unter dem Gesichtspunkte ihrer Bedeutung für die Kenntnis vom Emissionsvorgang vorzunehmen. Es wird

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 898, 1932.

sich dabei zeigen, daß die charakteristischen Befunde bereits einige konkrete Aussagen erlauben. Zu der endgültigen Klärung vieler Erscheinungen sind jedoch noch neue ins einzelne gehende Versuche erforderlich.

### *1. Entstehen des Strukturbildes.*

*1. Das Strukturbild als Endzustand.* Wenn wir eine zur Hälfte pastierte Nickelkathode im Elektronenmikroskop betrachten [Fig. 1[1])], so können wir das Entstehen des Strukturbildes verfolgen. Während bei Bild *a* nur die linke pastierte Hälfte emittiert, beginnt im Laufe der Bildreihe auch die rechte Hälfte Elektronen auszusenden. Dabei zeigt sich, daß einzelne „Flecken" zunächst bevorzugt emittieren, bis die ganze Fläche schließlich

a b c

Fig. 1. Übergehen von Barium von der Oxydinsel links nach dem blanken Kathodenmetall rechts ($V = 65$) (Richter)[1]).

mit einer dickeren Schicht belegt ist, die diese Struktur dann nicht mehr aufweist[2]). Verfolgt man den Vorgang in entgegengesetzter Richtung, so erhält man entsprechende Erscheinungen. Bei genauer Betrachtung der Bilder erkennt man, daß die „Flecken" bevorzugt emittierende Kristallite sind und daß durch die Aufbringung der Schicht in dieser geringen Dicke sich das Strukturbild des Nickels in der Emission zeigt. Es gelingt auf diese Weise, Bilder der Gefüge- und Oberflächenstruktur von großer Schärfe zu erzielen (Fig. 2).

Es ist zu vermuten, daß es sich beim Auftreten des Strukturbildes nicht um eine Eigenart der *Oxyd*kathode handelt, sondern daß es auch auftreten wird, wenn das Barium in anderer Weise, nämlich als Bariumazid bzw. durch Aufdampfen aufgebracht ist.

---

[1]) $V$ = Vergrößerung. Die Namen in den Klammern geben die Mitarbeiter des Instituts an, die die betreffende Aufnahme gemacht haben. — [2]) E.-F. Richter, ZS. f. Phys. **86**, 697, 1933.

Bei der elektronenoptischen Untersuchung der Barium-*Azid*kathode war zum ersten Mal das Strukturbild einer Barium-Nickelkathode beobachtet worden[1]). Im Verlaufe der Untersuchung war deutlich das fortschreitende Abdampfen des aus den Bariumazidnadeln frei werdenden Bariums und seine Wanderung an andere bereits von größeren Bariumvorräten freie Gebiete zu verfolgen. Dabei war der auftretende Überzug zunächst relativ dick. Erst in einem späteren Zustand zeigte sich mit voller Deutlichkeit das Strukturbild.

Fig. 2. Elektronenbild einer rauhen Nickelfläche als Endzustand einer Oxydkathode erhalten ($V = 40$) (Knecht).

Bei der ersten Untersuchung der *Aufdampf*kathode war das Barium auf die blanke Nickelfläche der Kathode von einem seitwärts angeordneten Atomstrahlofen niedergeschlagen worden, wobei sich sehr dicke Schichten ergaben, die erst durch Heizen wieder abgetragen werden mußten[2]). Später sind die Versuche insofern abgeändert worden, als der Atomstrahlofen durch eine Barium-Oxydkathode ersetzt wurde[3]). Auf diese Weise war es möglich, sehr geringe Bariummengen aufzudampfen. So ließ sich das Strukturbild von dünnsten Schichten beginnend aufbauen.

Das Strukturbild ergibt sich schließlich auch, wenn man eine Nickelkathode in einer Dampfatmosphäre aktiver Substanz, z. B. von Cäsium, brennen läßt. In diesem Falle zeigt sich das Strukturbild, wenn bei vorgegebenem Dampfdruck des Cäsiums die Kathode eine gewisse optimale Temperatur hat, die nach Langmuir und Kingdon[4]) bei dem Cäsiumdampfdruck von Zimmertemperatur in Übereinstimmung mit unseren Messungen um 400° C liegt[5]).

Die Ergebnisse der verschiedenen Kathodenuntersuchungen bestätigen demnach unsere Vermutung: Im Endzustand der Bariumkathoden ergibt sich das Strukturbild unabhängig von der Mannigfaltigkeit der Zwischenerscheinungen, die durch das verschiedene Aktivierungsverfahren bedingt sind.

---

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, ZS. f. techn. Phys. **14**, 487, 1933 und im Buche von E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik 1934. S. 250. — [2]) E. Brüche u. H. Johannson, ZS. f. Phys. **84**, 56, 1933. — [3]) E. Brüche u. W. Knecht, ZS. f. techn. Phys. **15**, 461, 1934. — [4]) I. Langmuir u. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 380, 1923; **23**, 112, 1924. — [5]) D. Schenk, ZS. f. Phys. im Druck.

*2. Bariumwanderung auf der Kathode.* Während es bei den soeben beschriebenen Versuchen mit der Barium-Aufdampfkathode und der Kathode im Cäsiumdampf klar ist, wie die aktive Substanz an alle Stellen der Kathodenoberfläche gelangt ist, bedarf diese Frage bei der Oxyd- und Azidkathode einer besonderen Untersuchung.

Bereits bei den ersten elektronenoptischen Untersuchungen der Oxydkathode hat sich eine Erscheinung gezeigt, die auch bei den späteren Beobachtungen immer wieder auftauchte[1]). Sind nämlich in die pastierte Kathodenoberfläche Furchen eingekratzt, wodurch an diesen Stellen das Metall der Kathode freigelegt wird, so emittierten unter Umständen diese Stellen stärker als diejenigen, an denen noch Oxyd vorhanden ist. Es lag nahe, zur Deutung dieser Erscheinung eine Wanderung von aktiver Substanz an die freigekratzten Stellen anzunehmen, wobei zunächst an Bariumoxyd gedacht wurde. Die lichtmikroskopische Untersuchung einer Kathode in diesem „umgekehrten" Emissionszustand blieb jedoch erfolglos. Das Oxyd saß wie bisher an den Stellen, an denen die Kathodenfläche unverletzt war, während sich an den freigekratzten Stellen nur blankes Metall zeigte. Weitere Beobachtungen ließen indessen keinen Zweifel daran, daß es sich um eine Wanderungserscheinung handelt, wobei jedoch nicht das Bariumoxyd, sondern das aktive Barium selbst die maßgebende Rolle spielt[2]).

Die Wanderung wurde durch ähnliche Versuche, wie sie im ersten Abschnitt beschrieben wurden, nachgewiesen. Zunächst wurde eine Nickelkathode gewählt, auf die nur in der Mitte ein Tropfen Emissionssubstanz gebracht worden war. Nachdem die Kathode einige Zeit in der zu erwartenden Weise emittiert hatte, kehrte sich das Emissionsbild um. Der Mittelbereich emittierte nun nicht mehr, während der Außenbezirk, der nicht pastiert worden war, stark emittierte. Da man gegen Versuche dieser Art einwenden kann, daß sich bei der Auftragung des Pastetropfens eine sehr dünne Haut der Pasteaufschwemmung auf der ganzen Kathode ausgebreitet haben könnte, wurde ein abgeänderter Versuch durchgeführt, bei dem eine zur Hälfte so angefeilte Kathode verwendet wurde, daß eine Stufe an der Oberfläche entstanden war. Diese Stufe war mit einem sorgfältig gereinigten und geglühten Platinband ausgefüllt worden, nachdem der obere Absatz pastiert worden war. Es zeigte sich, daß nach einiger Zeit das Platinband emittierte.

Diese Versuche haben bewiesen, daß sich emittierende Substanz auf der Kathode ausbreitet. Sie zeigen gleichzeitig, daß das Bariumoxyd unter

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932; Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932. — [2]) E.-F. Richter, l. c.

Umständen an dem eigentlich emittierenden Stoff verarmt, so daß, obwohl das Bariumoxyd noch auf der Kathode vorhanden ist, keine Emission an diesen Stellen mehr erfolgt.

Die Erscheinungen sind in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen dahin zu deuten, daß das metallische Barium, das aus der Oxydsubstanz freigemacht wird, der Träger der Emission ist und daß dieses Barium beim Brennen der Kathode von ihr fortdampft und auf ihr wandert.

*3. Art der Bariumwanderung.* Für die Art der Wanderung von Barium auf der Kathode gibt es verschiedene Möglichkeiten.

a) Überdampfen in Form von geradlinigen Atomstrahlen oder auf kompliziertere Weise, z. B. über eine „Dampfwolke".

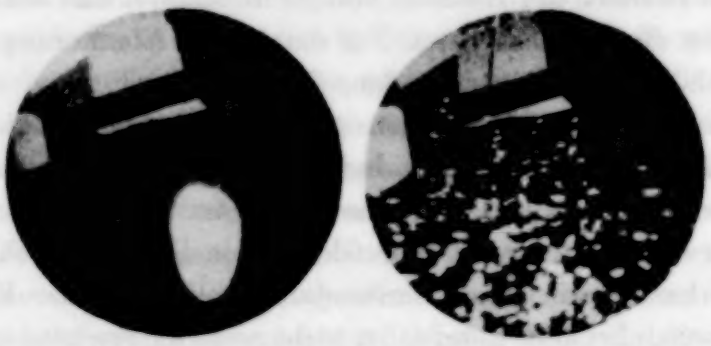
b) Kriechen längs der Oberfläche in der Art des Fließens oder infolge von Kapillarwirkungen oder durch Gleitung in atomarer Schicht[1]).

Das Vorhandensein einer Bariumdampfwolke vor der Kathode hat wenig Wahrscheinlichkeit, denn es ist nicht recht einzusehen, wie sich diese Bariumwolke vor der Kathode in solcher Konzentration halten soll, daß die freie Weglänge für eine Zurückwerfung eines Moleküls, das von der Kathode kommt, klein genug ist. Die Experimente sprechen vielmehr dafür, daß die andere genannte Überdampfungsart, nämlich das Überdampfen durch Atomstrahlen, das normale ist. Kratzt man nämlich Furchen in die Kathode, so z. B. Ringe um einen Oxydbrocken, so zeigt sich, daß das von den Oxydbrocken ausgehende Barium nicht in die Furchen dringt, dagegen sich auf dem dem Oxyd abgekehrten oberen Furchenrand besonders stark absetzt[2]). Das ist nur so zu deuten, daß das Barium in Form streifender Atomstrahlen vom Oxyd ausgeht. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß kleine Erhebungen auf der Kathode, die zwischen Oxydsubstanz und oxydfreiem Bezirk vorhanden sind, für die Ausbreitung des emittierenden Bezirks ein Hemmnis sein können[3]).

Für das Gleiten längs der Metalloberfläche sind bei den bisher untersuchten Barium-Nickelkathoden — im Gegensatz zu gewissen Erscheinungen bei thoriertem Wolfram, die allerdings in anderen Temperaturbereichen beobachtet werden[4]) — noch keine Beweise vorhanden. Sind vielmehr auf einer Kathode an einigen Stellen größere Bariumoxyd- bzw. Bariummengen in Form einer Insel oder einzelner Tröpfchen vorhanden, so findet ohne weiteres keine Ausdehnung statt, vielmehr bleiben die Bezirke im allgemeinen scharf umgrenzt (Fig. 3). Seltener sind Höfe um eine Insel

[1]) A. Gehrts, ZS. f. techn. Phys. **12**, 66, 1931. — [2]) E.-F. Richter, l. c. — [3]) E. Brüche u. H. Johannson, Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932. — [4]) E. Brüche u. H. Mahl, ZS. f. techn. Phys. (Tagungsvortrag 1935).

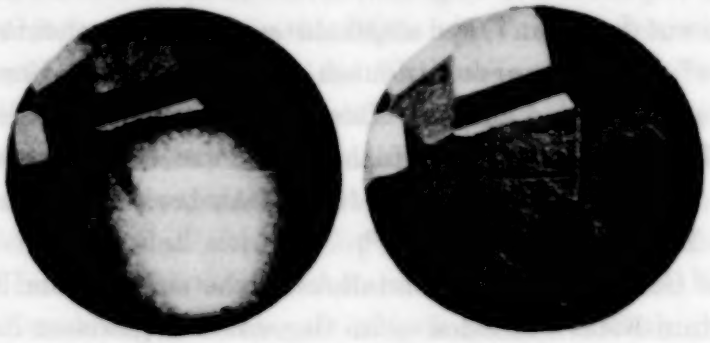
zu beobachten, die jedoch kaum als Beweis einer Bariumverschiebung längs der Oberfläche gedeutet werden dürfen (Fig. 4a). Bei ihnen scheint es sich vielmehr um eine sehr kräftige Überdampfung bis zu dicken Bariumschichten zu handeln, wofür Verschiedenes anzuführen ist: Die Übergangsschicht ist nicht homogen, sondern stark körnig, wobei die einzelnen Emissionsflecken, die Unebenheiten der Kathode zu entsprechen scheinen,



a b

Fig. 3. Nickelkathode mit Inseln von Bariumoxyd ($T = 30$) (Knecht).

die gleiche spezifische Emission wie das Barium auf der Insel in der Mitte haben. Außerdem überdecken die Emissionsflecken das Strukturbild, ohne daß, wie bei einer dünnen Schicht, die Struktur noch einen Einfluß auf die spezifische Emission hat. Darf demnach aus Fig. 4a nicht auf das Kriechen



a b

Fig. 4 Nickelkathode a) mit Bariumoxydinsel, b) mit emissionsfreiem Fleck ($T = 30$) (Knecht).

von Barium längs der Oberfläche geschlossen werden, so darf umgekehrt in dem Auftreten emissionsfreier Gebiete bei einem Strukturbild wie in Fig. 4b nicht der Beweis für das Gegenteil gesehen werden, bevor nicht gezeigt ist, daß es sich hier wirklich um freie Metallflächen handelt, zu denen die Bariumatome hätten wandern können. Auch die gelegentlich beobachtete ungewöhnlich hohe Emission einzelner Kristallite, die so zustande

kommt, daß sich die Emissionserhöhung von einer Ecke des Kristallits in einer mit dem Auge verfolgbaren Geschwindigkeit ausbreitet (Fig. 5 b), scheint nichts mit der Wanderung aktiver Substanz zu tun zu haben, da die Quelle fehlt.

Unverständlich ist, gleichgültig in welcher Form die Wanderung des Bariums vor sich geht, warum oft in unmittelbarer Umgebung von Oxyd-

a b

**Fig. 5. Polierte Nickelkathode a) normale Emissionsverteilung, b) mit ungewöhnlich stark emittierendem Kristallitteil ($V = 25$) (Knecht).**

brocken ein emissionsfreier Bereich bleibt, während sich in größerer Entfernung die von diesen Oxydbrocken her aufgedampfte Bariumschicht zeigt (Fig. 6). Daß dabei ein zweiter, in der Nähe befindlicher Bariumstrahler das emissionsfreie Gebiet auch nicht zur Emission zu bringen

a b

**Fig. 6. Ausbildung nichtemittierender Gebiete um die Emissionszentren ($V = 25$ bzw. 30) (Knecht).**

vermag, weist darauf hin, daß es sich hier um Einflüsse handelt, die die Emission zerstören, etwa Sauerstoff aus den Bariumoxydbrocken.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bisher nur die Wanderung des Bariums in Form von Atomstrahl-Überdampfung sichergestellt ist.

*4. Art der überdampften Schichten.* Bei den Schichten, die wir durch Aufdampfen von Barium erzeugen können oder die spontan bei Oxyd- und Azidkathoden auftreten, haben wir je nach der Menge der niedergeschlagenen Substanz zwei verschiedene Schichtarten zu unterscheiden. Erstens eine dicke gleichmäßig emittierende Schicht, die dem homogenen Barium entspricht. Zweitens die außerordentlich dünnen Bariumauflagen, die das Strukturbild „durchzusehen" gestatten, indem sie nicht eine Schicht im eigentlichen Sinne bilden, sondern sich nur in einer Art chemischer Bindung an das Metallgitter des Kathodenmetalls anlagern und so die Austrittsarbeit bei den einzelnen Kristalliten herabsetzen.

Bei den dünnen (im Sinne Langmuirs monoatomaren) Schichten sind die Verhältnisse einfach und übersichtlich. Das Strukturbild ist

a b c

Fig. 7. Entwicklung zum Strukturbild bei einer Bariumazid-Kathode ($V = 25$) (Johannson).

reproduzierbar, auch wenn die Kathode längere Zeit an Luft gelegen hat. Stets emittiert beim Auftauchen des Strukturbildes dieselbe Gruppe der Kristallite stärker als die andere. Die spezifische Emission innerhalb der Kristallite ist im Endzustand konstant. Dieser unmittelbare Anschein wird durch Emissionsmessungen gestützt, bei denen anstelle des Leuchtschirmes ein Auffangkäfig mit 1 mm Loch in die Bildebene eingesetzt worden war[1]). Bei zehnfacher Vergrößerung wird auf diese Weise jeweils die Emission einer Kreisfläche von $^1/_{10}$ mm Durchmesser abgetastet. Durch Messung wurde gefunden, daß die spezifische Emission um weniger als $\pm 4\%$ schwankt[2]).

[1]) D. Schenk, Ann. d. Phys. **23**, 240, 1935. — [2]) Wenn demgegenüber aus unseren Strukturbildern auf Unterschiedlichkeit der spezifischen Emission an verschiedenen Stellen eines Kristallits geschlossen wurde, so ist folgendes zu sagen: Bei den älteren Strukturbildern geschliffener Kathoden, wie sie zum Teil auch in vorliegender Arbeit wiedergegeben sind (Fig. 2), zeigt sich zwar auf den Kristallitflächen eine gewisse Rauhigkeit, doch ist diese Rau-

Die dickeren Schichten nach stärkerem Aufdampfen sind im allgemeinen in der Emission gleichmäßig über die ganze Kathode verteilt, d. h. die spezifische Emission ist auf der Kathode konstant. Gelegentlich vermag jedoch auch bei diesen Schichten — vielleicht unter der Mitwirkung von Sauerstoff — die Struktur des Kathodenunterlagematerials eine Rolle zu spielen. Wir haben dabei zwischen den Erscheinungen an Kristallitflächen und Korngrenzen zu unterscheiden.

Zu ersteren gehört das gelegentliche Auftreten eines wogenden undeutlichen Strukturbildes, bei dem die Kristallite, aber mit umgekehrten Emissionsverhältnissen gegenüber dem Strukturbild, zu erkennen waren (Fig. 7). Dazu gehört weiter, daß bei einer Oxydkathode mit lückenhafter

a b c

Fig. 8. Entwicklung zum Strukturbild bei einer Bariumoxyd-Kathode ($V = 35$) (Knecht).

Pastierung sich nacheinander Bilder ergaben, deren Deutung im einzelnen durch Überdampfen usw. im Sinne des vorigen allein nicht gelingt (Fig. 8).

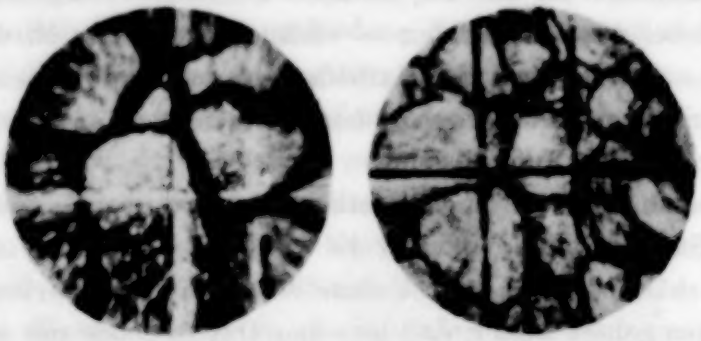
Von den Erscheinungen an Korngrenzen interessieren uns hier nur die, bei denen die einzelnen Kristallite mit einer so dichten Schicht versehen sind, so daß sie gleiche spezifische Emission haben[1]). In solchen Schichten, die durch Aufdampfen hergestellt sind, zeigen sich häufig nichtemittierende Adern[2]). Diese Adern sind die Korngrenzen, die im Elektronenbild sehr stark verbreitert erscheinen. Bei diesen Erscheinungen ist es gleichgültig, ob das Aufdampfen von außen geschieht oder spontan im Laufe des Formierens (Fig. 9).

---

higkeit bei den späteren Aufnahmen mit hochglanzpolierten Kathodenflächen (Fig. 5) in dieser Weise nicht mehr beobachtet worden. Diese Erscheinungen sind daher wohl ausschließlich dem Einfluß von Oberflächenrauhigkeiten zuzuschreiben, womit in Übereinstimmung steht, daß bei umkristallisiertem Eisen, dessen große Oberflächenrauhigkeit lichtoptisch beobachtet wurde, auch die Elektronenbilder die Erscheinung in besonders starkem Maße zeigen.

[1]) Weiteres siehe Abschnitt 11. — [2]) E. Brüche u. H. Johannson, ZS. f. Phys. **84**, 56, 1933.

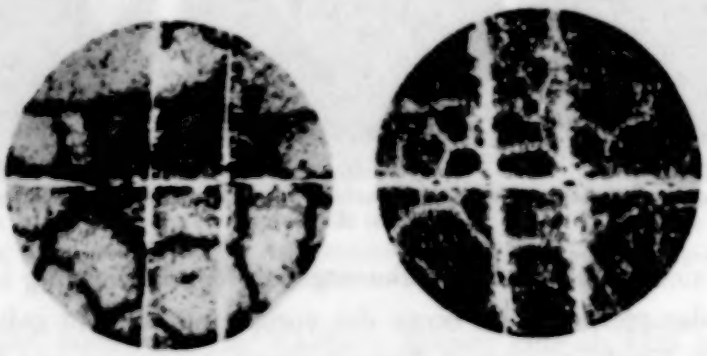
Es sei noch erwähnt, daß die Korngrenzen sich ähnlich verhalten können wie eingekratzte Striche, also unter Umständen auch stärker



a b

Fig. 9. Korngrenzen bei aufgedampftem Barium ($V = 55$ bzw. 25) a) Aufdampf-Kathode (Johannson). b) Oxyd-Kathode (Knecht).

emittieren als die sonstige Schicht (Fig. 10). Eine vollständige Parallele mit dem Verhalten der eingekratzten Striche ist jedoch nicht vorhanden.



a b

Fig. 10. Korngrenzen und Striche bei einer dünnen pastierten Oxyd-Kathode ($V = 30$) (Knecht).

Vielmehr können gleichzeitig die Striche stark, die Korngrenzen aber schwach emittieren[1]).

### *II. Strukturbild und Austrittsarbeit.*

*5. Stromverhältnisse.* Bei der Gesamtstrommessung einer bei elektronenoptischer Beobachtung brennenden Kathode zeigt sich allgemein, daß der Strom für die vorliegende Temperatur sehr klein ist. Bei der Oxydkathode wurde abgeschätzt, daß der spezifische Strom ein bis zwei Zehnerpotenzen unter dem normalen Sättigungswert liegt[2]). Der Grund hierfür ist viel-

[1]) Vgl. auch Fig. 8, die Ähnliches bei den Flächen zeigt. — [2]) E. Brüche und H. Johannson, Ann. d. Phys. **15**, 145, 1932.

leicht in der Ausbildung von Raumladungsschichten vor der Kathode zu sehen. Ihre Beseitigung durch Erhöhung des Potentialgefälles vor der Kathode ist beim Elektronenmikroskop nicht ohne weiteres möglich. Gegenüber den sonstigen Messungen an Drähten kann im Elektronenmikroskop bei den erforderlichen planen Kathodenflächen an sich nur ein relativ geringes Potentialgefälle vor der Kathode auftreten, das insbesondere beim Immersionsobjektiv durch die für die Abbildung geltenden Bedingungen bestimmt wird. Die Verstärkung des Potentialgefälles durch Erhöhung aller Spannungen ist natürlich in gewissem Maße möglich. Dabei zeigt sich jedoch nur, daß Sättigung noch nicht eingetreten ist.

Es sind auch direkte Messungen der Ströme, die bei einem Nickelstrukturbild auftreten, durchgeführt worden, zu welchem Zweck ein Auffangkäfig mit einer Öffnung von 1 mm Durchmesser in die Bildebene gebracht wurde[1]). Unter der Annahme, daß alle von einem Kathodenpunkt ausgehenden Elektronen zum entsprechenden Bildpunkt gelangen, werden bei 1230° K spezifische Emissionsströme gefunden, die in der Größenordnung $10^{-5}$ Amp/cm$^2$ liegen. Das sind, wenn man annimmt, daß Nickel (Austrittsarbeit $w = 5{,}0$ Volt) und Wolfram ($w = 4{,}53$ Volt) sich als Unterlagemetall größenordnungsgemäß gleichartig verhalten, fünf Zehnerpotenzen weniger als günstigstenfalls zu erwarten wäre[2]). Wir werden aus diesem Ergebnis schließen müssen, daß die Bedeckung beim Strukturbild für die Stärke der Emission nicht sehr günstig ist.

Nach der Größe des Unterschiedes zwischen der beobachteten und maximal möglichen spezifischen Emission wird es sich dabei nicht um dickere als einatomare Schichten handeln, sondern nur um einatomare Schichten sehr geringer Bedeckung. Zu dem gleichen Schluß führt auch die Betrachtung eines aus der Oxydkathode hervorgehenden Strukturbildes, bei dem einzelne Bezirke noch mit Oxyd bedeckt sind (Fig. 11). Man stellt dabei erstens fest, daß die Oxydstellen stets kräftiger als die hellsten Kristallite des Strukturbildes emittieren und daß bei fortschreitendem Abdampfen des Bariums von der Kathode normalerweise keine Erhöhung, vielmehr eine Verringerung der Emission bis zum Strukturbild eintritt. Eine Ausnahme können einzelne Kristallite zeigen, die gelegentlich beim langsamen Auf- und Abheizen außerordentlich viel kräftiger emittieren als ihnen im Rahmen des gesamten Strukturbildes zukommt und als sie

---

[1]) D. Schenk, l. c. — [2]) J. A. Becker, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **55**, 153, 1929; vgl. auch A. L. Reimann, Thermionic Emission, S. 168, 1934. Ob die Annahme gleichartigen Verhaltens berechtigt ist, ist allerdings im Hinblick auf die möglichen Reaktionen bei Nickel recht zweifelhaft.

es im Normalzustande selbst tun (Fig. 12 und 5). Die genaueren Bedingungen und die Gründe für dieses Verhalten sind noch unbekannt. Die Erscheinung beweist, daß viel höhere spezifische Emissionen möglich sind, als sie bei dem normalen Strukturbild auftreten und bestätigt damit in diesem Punkte unsere obigen Schlüsse.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhange noch Beobachtungen an der Kathode von Fig. 11[1]). Die Aufnahmen (Fig. 13) beziehen sich auf den

a b c

Fig. 11. Abdampfen einer dicken Bariumschicht bis zum Strukturbild ($V = 30$) (Knecht).

Zeitpunkt vor Erreichung der Fig. 11a. Nachdem spontan von den Oxydbrocken sich eine dichte Bariumschicht auf der Kathode gebildet hat,

a b

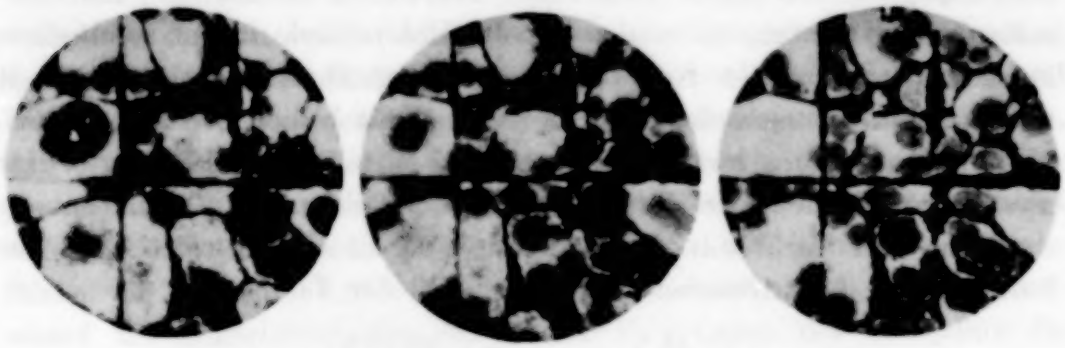
Fig. 12. Ungewöhnlich kräftige Emission eines einzelnen Kristallits a) normales Strukturbild weich kopiert. b) Ausnahmebild weich kopiert. ($V = 25$) (Knecht).

traten Flecken von geringerer Emission auf. Das Bemerkenswerte dabei ist, daß alle diese Flecken die gleiche geringere spezifische Emission haben, so daß also — in erster Näherung — nur zwei spezifische Emissionen auf

[1]) Die Aufnahmen dieser Versuchsreihe sind öfter in dieser Arbeit herangezogen, so daß sich an Hand der wiedergegebenen Bilder ein weitgehend lückenloses Bild der zum Strukturbild führenden Erscheinungen erhalten läßt. Reihenfolge: Fig. 27a, 13a, b, c, 11a, b, c.

der Kathode vorkommen. Diese Erscheinungen, die in ähnlicher Weise auch bei thoriertem Wolfram beobachtet werden, deuten auf sprunghaft unterschiedliche Zustände hin und erinnern damit an ein-, zwei- und mehratomare Schichten.

*6. Unterschiede in den Austrittsarbeiten.* Die Unterschiede in der Helligkeit bei einem elektronenoptischen Strukturbild sind durch Unter-



a b c

Fig. 13. Auftreten von Flecken geringer Emission in einer relativ dicken Bariumschicht ($V = 30$) (Knecht).

schiede in der spezifischen Emission bedingt. Um die auftretenden Emissionsunterschiede kennenzulernen, sind an dem Strukturbild einer Nickelkathode, wie bereits erwähnt, in der Weise Strommessungen durchgeführt worden, daß in der Bildebene ein Käfig mit 1 mm Blende angeordnet wurde, an dem das Elektronenbild der Nickelfläche vorbeigeschoben werden konnte[1]).

Bei diesen Registrierungen (Fig. 14) wurden bei $T = 1230^0$ K Unterschiede in der spezifischen Emission von maximal 1 : 20 gefunden.

Zur Diskussion der Zusammenhänge zwischen den Unterschieden der spezifischen Emission zweier Kristallite und den Austrittsarbeiten betrachten wir die Richardson-Gleichung

$$i = A\,T^2 \cdot e^{-\frac{e}{k}\frac{w}{T}}$$

$$= A\,T^2\, e^{-1{,}16 \cdot 10^4 \frac{w}{T}}. \qquad (1)$$

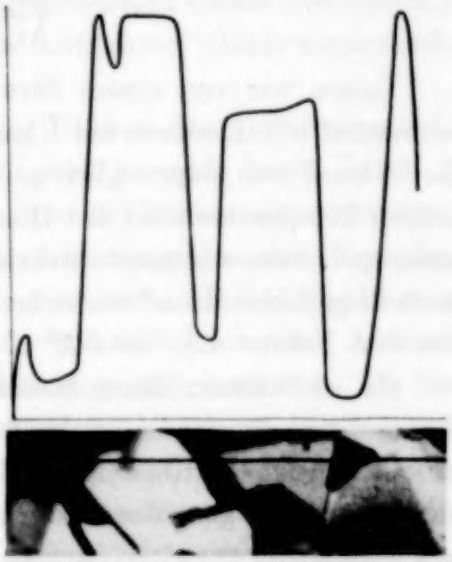



Fig. 14. Emissionsmessung quer durch ein Strukturbild (Schenk).

[1]) D. Schenk, l. c.

In dieser Gleichung bedeutet $A$ die Mengenkonstante, $T$ die absolute Temperatur und $w$ die Austrittsarbeit in Volt gemessen.

Nach den Vorstellungen über den Emissionsmechanismus werden die Unterschiede in der Emission reiner Metalle vorwiegend durch die Unterschiede der Austrittsarbeit $w$ bestimmt, d. h. $A$ soll eine Konstante sein, die ohne Berücksichtigung des Elektronenspins gleich 60, mit seiner Berücksichtigung 120 A/cm$^2$ Grad$^2$ ist. Haben wir es mit ein- und demselben Metall zu tun, so werden wir die Unterschiede in der spezifischen Emission der einzelnen Kristallite mit noch größerer Wahrscheinlichkeit allein durch Unterschiede in der Austrittsarbeit bedingt denken können.

Für diesen, uns hier interessierenden Fall folgt aus Gleichung (1) für zwei verschiedene Kristallite eines Strukturbildes als Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der gemessenen spezifischen Ströme $i_1/i_2$, der Differenz der Austrittsarbeiten $w_2 - w_1$ und der Temperatur $T$

$$\ln\left(\frac{i_1}{i_2}\right) = 1{,}16 \cdot 10^4 \cdot \frac{w_2 - w_1}{T}. \tag{2}$$

Diese Gleichung macht erstens eine allgemeine Aussage über die Kontraste eines Strukturbildes bei verschiedenen Temperaturen und erlaubt zweitens die Unterschiede der Austrittsarbeiten zweier Kristallite zu errechnen.

Zu der ersten Frage können wir die Gleichung unter der Voraussetzung, daß $w_2 - w_1$ konstant ist, umschreiben:

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)^T = \left(\frac{i_1''}{i_2''}\right)^{T'}. \tag{3}$$

Gehen wir von einem Strukturbild bei bestimmter Temperatur aus, so werden wir demnach bei Übergang zur doppelten Temperatur nur noch die Wurzel des ursprünglichen Intensitätsverhältnisses, bei Übergang zur halben Temperatur aber das Quadrat erwarten. Betrachten wir als Beispiel unser gemessenes Intensitätsverhältnis 20 bei rund 1200° K, so erwarten wir nach dem Richardson-Gesetz bei 2400° K nur noch Intensitätsunterschiede um den Faktor 4,5, bei 600° K aber um den Faktor 400.

Es ist schwer, diese Beziehungen quantitativ zu prüfen, denn der Temperaturbereich, in dem das Strukturbild eines Materials bei den gleichen Oberflächenbedingungen zu erhalten ist, ist sehr klein. Es ist auch nicht statthaft, Emissionsbilder zu vergleichen, bei denen die Oberflächenbeschaffenheit verschieden ist. Trotzdem scheint die allgemeine Feststellung in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die Strukturbilder von Wolfram und Molybdän, die bei hohen Temperaturen (2000° K) beobachtet wurden, nur sehr geringe Kontrastunterschiede zeigen, während

bei Nickelkathoden, die mit Cäsium aktiviert sind (Beobachtungstemperatur 700° K), einzelne Kristallite sehr kräftig, andere praktisch überhaupt nicht emittieren (vgl. Fig. 19).

Zur zahlenmäßigen Errechnung des Unterschiedes der Austrittsarbeiten zweier Kristallite setzen wir die oben angegebenen Zahlenwerte ein, nämlich $T = 1230°$ und $i_2/i_1 = 20$. Wir erhalten dann $w_2 - w_1 = 0{,}3$ Volt.

Daß Unterschiede in den Austrittsarbeiten je nach der Kristallitfläche vorhanden sind, ist aus der Literatur bekannt. So wurde nach Auffindung der Unterschiede bei Einkristallen durch Linder[1]), von Dillon[2]) und Nitzsche[3]) übereinstimmend aus der Lage der infraroten Grenze ermittelt, daß bei Zink der Basisfläche eine höhere Austrittsarbeit zukommt als der Prismenfläche. Wenn auch zahlenmäßig die Werte beider Autoren nicht sehr gut übereinstimmen, da von Dillon $w_2 = 3{,}57$ Volt für die Basisfläche, von Nitzsche 3,28 Volt angegeben wird, so folgt doch für den Unterschied der Austrittsarbeiten bei beiden Hauptlagen des Kristallits die gleiche Größenordnung von $w_2 - w_1 = 0{,}2$ bis 0,3 Volt. Dieser Wert stimmt mit dem aus dem Strukturbild gewonnenen Maximalunterschied, der den beiden Hauptlagen entsprechen wird, überein.

Wie bei einem kristallinen Gefüge die Austrittsarbeit von der Lage der Kristallite zur Metalloberfläche abhängt und ob Übereinstimmung mit den Messungen an Einkristallen besteht, ist noch nicht geprüft worden. Es erscheint durchaus möglich, mit Hilfe der Röntgen- oder Elektronenstrahlanalyse an Kristalliten von mehreren Millimetern Größe Orientierungsmessungen in Zusammenhang mit der Aufnahme elektronenoptischer Strukturbilder durchzuführen.

Ein indirekter Schluß dürfte über den Umweg des Ätzbildes möglich sein. Der Vergleich mehrerer elektronenoptischer und durch Ätzen gewonnener Strukturbilder von Nickelgefügen, die mit Barium aktiviert waren, hat gezeigt, daß eine weitgehende Parallele zwischen der Emissionsfähigkeit und der Angreifbarkeit vorhanden ist[4]). Dabei glaubten wir in einem Fall festlegen zu können, daß die Kristallite kleinerer Austrittsarbeit weniger als die großer Austrittsarbeit angegriffen werden. Da diese Feststellung jedoch noch nicht ausreichend gesichert ist, sind weitere Schlüsse bis zum Vorliegen ausgedehnten Versuchsmaterials zurückzustellen.

7. *Strukturbild bei lichtelektrischer Elektronenauslösung.* Neben der glühelektrischen ist die lichtelektrische Elektronenauslösung von besonderer theo-

[1]) E. G. Linder, Phys. Rev. **30**, 649, 1927. — [2]) J. H. Dillon, ebenda **38**, 408, 1931. — [3]) A. Nitzsche, Ann. d. Phys. **14**, 463, 1932. — [4]) Ausnahme vgl. Abschnitt 8.

retischer und praktischer Wichtigkeit. Wenn das Elektronenbild auch bei lichtelektrischer Auslösung das Strukturbild des Metalls zeigen würde, so wäre man damit in der Wahl der Beobachtungstemperatur nicht mehr festgelegt, was für die metallographische Verwendung der Erscheinung bedeutungsvoll wäre. Daß sich Photokathoden abbilden lassen und daß die Bildintensität mit der Intensität des auslösenden Lichtes wächst, ist bekannt[1]). Wie sich dagegen Unterschiede in den Austrittsarbeiten im Bilde auswirken werden, bedarf infolge des gänzlich anderen Mechanismus der Auslösung besonderer Überlegung.

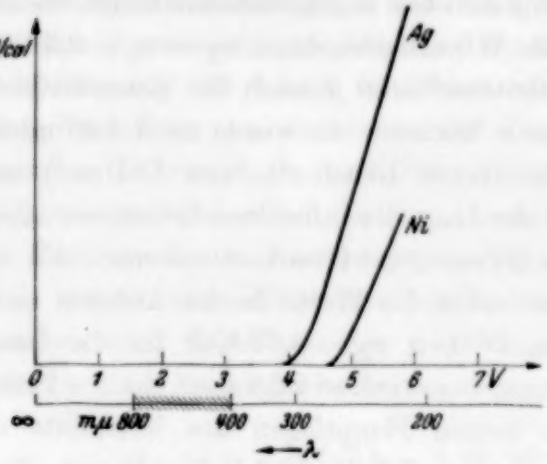



Fig. 15. Intensitätsanstieg bei lichtelektrischer Elektronenauslösung durch monochromatisches Licht.

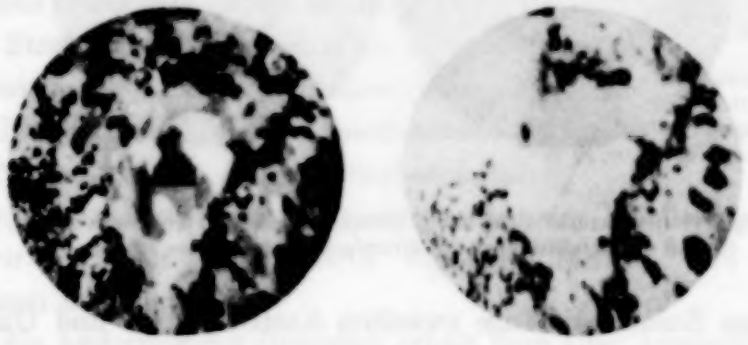
In Fig. 15 sind für die zwei Metalle Silber und Nickel schematisch Intensitätskurven der ausgelösten Elektronenstrahlung über der Wellenlänge des auslösenden monochromatischen Lichtes aufgetragen[2]).

Bestrahlt man nun die beiden Metalle, aus denen wir uns etwa eine Kathode zusammengesetzt denken, mit rotem Licht von $\lambda = 800$ mμ, so kann nach der $h\nu$-Beziehung keine Emission erfolgen, während bei $\lambda = 300$ mμ bereits eine Emission des Silbers zu erwarten ist, da die energiereichsten Elektronen jetzt die Austrittsschwelle zu überschreiten vermögen. Bei $\lambda = 260$ mμ werden auch Elektronen aus dem Nickel ausgelöst werden können. Ob wir für Silber den Wert $w = 4$ Volt ansetzen oder einen um einige Zehntel Volt kleineren oder größeren Wert, wird bei Bestrahlung mit sehr kurzen Wellen, etwa mit $\lambda = 200$ mμ offensichtlich für die ausgelöste Elektronenintensität nur eine relativ kleine Änderung bedeuten, da die Absolutbeträge sehr groß sind. Demnach wird also zu erwarten sein, daß das Strukturbild eines Metallgefüges, bei dem nur Unterschiede in den Austrittsarbeiten von Zehnteln Volt auftreten, nur dann zu sehen ist, wenn monochromatische Strahlung mit einer die Grenzfrequenz des Materials wenig überschreitenden Frequenz verwendet wird. Geht man also von glühelektrischer zu lichtelektrischer Elektronenauslösung über, so werden zwar Rauhigkeiten auf

[1]) J. Pohl, ZS. f. techn. Phys. **15**, 579, 1934; H. Mahl u. J. Pohl, ebenda **16**, 219, 1935. — [2]) S. Werner, Upsala Univ. Arsskr. **67**, 25, 1914; vgl. auch B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen S. 28. Berlin, Jul. Springer, 1928.

der Oberfläche der Kathode sichtbar bleiben, während das „Strukturbild" — im Sinne kristalliner Struktur — verschwindet (Fig. 16).

In Fortsetzung dieser Überlegung könnte man folgern, daß man auch Zink und Molybdän, die kaum mehr als 0,2 Volt in den Austrittsarbeiten auseinanderliegen, nicht würde unterscheiden können. Das widerspricht dem Experiment. Es gibt also noch andere Oberflächeneigenschaften bei den Metallen, die trotz gleicher Austrittsarbeit eine unterschiedliche Elektronenemission bedingen. Eine dieser Eigenschaften ist die verschiedene Reflexionsfähigkeit der Metalle für Licht. Bei einem einheitlichen Metall



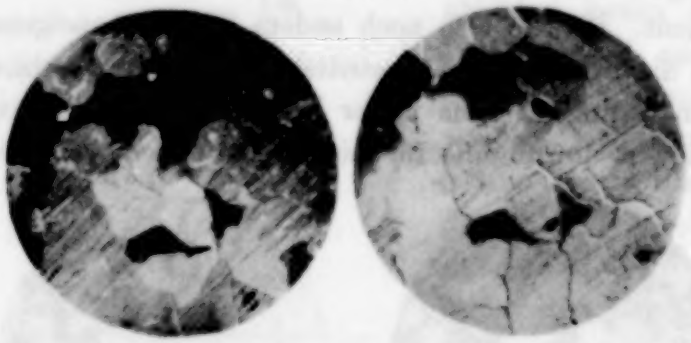
a b

Fig. 16. Verschiedene Bilder bei glühelektrischer und lichtelektrischer Elektronenauslösung.
a) glühelektrisch zeigt Oberflächen- und Kristallstruktur.
b) lichtelektrisch zeigt nur Oberflächenstruktur.
($V = 35$) (Seitz).

von kristallinem Gefüge sind nach Politur der Oberfläche allerdings keine Unterschiede dieser Art vorhanden. Man hilft sich — das gilt für das Elektronenmikroskop natürlich ebenso wie für das Lichtmikroskop — durch Aufrauhen (Anätzen) der Oberfläche, wobei man davon Gebrauch macht, daß die verschiedenen Kristallite je nach ihrer Lage verschieden angegriffen und damit verschieden reflexionsfähig werden. Diese Methode ist natürlich eine Gewaltsmaßnahme, die man beim Lichtmikroskop jedoch anwenden muß, da an sich vorhandene Unterschiede wie die Unterschiede in den Austrittsarbeiten hier nicht wirksam werden.

Für die Anwendung der elektronenoptischen Methode zur Abbildung eines kristallinen Gefüges unterhalb der Glühtemperatur suchen wir einen Effekt, der bei lichtoptischer Beobachtung bedeutungslos sein kann, bei lichtelektrischer Auslösung aber wirksam wird. Das Experiment hat ergeben, daß in der Gasbeladung ein solcher Effekt gegeben ist, der von der Lage der Kristallite zur Kathodenfläche abhängen kann. Das Strukturbild, das durch lichtelektrische Elektronen erzeugt ist, ist demnach nicht unmittelbar auf den Einfluß der verschiedenen Austritts-

arbeit, sondern auf den Einfluß der verschiedenen Gasbeladung für die lichtelektrische Ausbeute zurückzuführen. Es erweist sich dabei, soweit Versuche vorliegen (Fig. 17), daß die glühelektrisch kräftig emittierenden Kristallite diejenigen sind, die auch lichtelektrisch bevorzugt emittieren[1]),



a b

Fig. 17. Strukturbild (a) bei glühelektrischer Elektronenauslösung, (b) bei lichtelektrischer Elektronenauslösung ($V = 30$) (Pohl).

daß also enge Zusammenhänge zwischen Austrittsarbeit und Gasbeladung — wahrscheinlich über die verschiedenen Oberflächenpotentiale — bestehen.

Für praktische Zwecke ist mit dieser Feststellung allerdings nicht sehr viel gewonnen, denn zur Erzielung der Gasbeladung bedarf es einer Temperaturbehandlung, die oft unerwünscht ist und vorläufig auch noch nicht technisch beherrscht wird.

Daß Gashäute für die lichtelektrische Empfindlichkeit eine große Rolle spielen, ist allgemein bekannt. In unserem Zusammenhange sind von besonderem Interesse die Messungen von Rose[2]) an Einkristallflächen. Rose fand erst nach sehr sorgfältigem Entgasen von Kupfereinkristallen Unterschiede in den Kontaktpotentialen (und damit Austrittsarbeiten) verschiedener Gitterflächen, die schließlich fast $^1/_2$ Volt erreichten. Hiernach wären also durch die Gasschichten, die sich nach längerem Lagern des Metalls an Luft ausbilden, die Unterschiede ausgeglichen. Dem entspricht, daß lichtelektrische Strukturbilder sich nicht bei neu ins Vakuum gebrachten Platinflächen ergaben, sondern erst nach einer Glühbehandlung, durch die die Gasschichten teilweise zerstört wurden.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhange eine glühelektrische Platin-Rhodium-Aufnahme[3]) (Fig. 18). Sie wurde beim ersten Anheizen bei einer

[1]) J. Pohl, l. c. — [2]) B. A. Rose, Phys. Rev. **44**, 585, 1933. — [3]) E. Brüche u. H. Johannson, vgl. Brüche-Scherzer, S. 244.

Temperatur erhalten, bei der eine merkliche Emission des Platins noch nicht zu erwarten war. Beim Höherheizen der Kathode verschwand die Emission und war auch nicht mehr zu erhalten. Hier scheinen Gas- oder andere leicht zerstörbare Schichten ähnlich wie die Schichten von Erdalkalimetallen verkleinernd auf die Austrittsarbeit der Kristallite gewirkt zu haben.

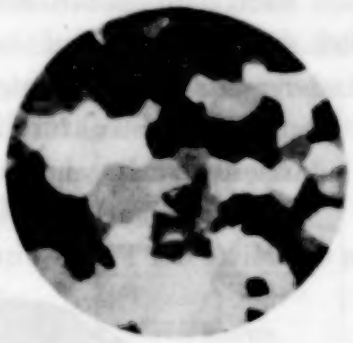


Fig. 18. Glühelektrisches Elektronenbild von Platin-Rhodium bei tiefer Temperatur ($V = 35$) (Johannson).

*8. Fragen der Belegung*[1]). In Abschnitt 5 wurde bereits erwähnt, daß die mittlere Emission beim Strukturbild sehr gering ist, woraus wir auf geringe Belegung geschlossen haben. Über die Frage jedoch, wieviel Bariumatome auf ein Nickelatom an der Kathodenoberfläche kommen oder wieviele Bariumatome auf der Flächeneinheit sitzen, können wir nur wenige qualitative Aussagen machen und allgemeine Überlegungen anstellen.

Über die Änderung der Belegung erhält man eine Aussage, wenn man die Differenz der Austrittsarbeiten zweier Kristallite in ihrem Gange mit der Temperatur betrachtet. So könnte man unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6 gezogenen Folgerungen aus der Richardson-Gleichung bei verschiedenem Temperaturgang der Kristallitemission auf Änderungen der Belegung schließen, wenn nicht Unkenntnis über die Mengenkonstante bestände. Jedoch läßt sich in einem von Schenk[2]) beobachteten Falle, wo bei einer Temperatur der eine von zwei Kristalliten stärker emittierte, bei einer anderen jedoch der zweite, einwandfrei sagen, daß sich die Belegung in verschiedener Weise geändert hat (Fig. 19). Die Erscheinung trat beim Glühen einer Nickelkathode in einer Cäsiumatmosphäre auf, in dem besonderen Falle also, wo im Gegensatz zu den bisher behandelten Strukturbildern ein immerwährender Austausch zwischen der Schicht auf der Kathode und einem Dampfraum vorhanden war. Die schematischen Stromkurven dieser beiden Kristallite sind in Fig. 20 dargestellt. Man wird erwarten

---

[1]) Wir verstehen unter Belegung die Anzahl der Atome auf dem Quadratzentimeter der Kristallfläche. Diese Bezeichnung benutzen wir an Stelle der konventionellen „Bedeckung", weil in die Definition des letzteren Begriffs der Gedanke eines stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Kristallatomen und Fremdatomen eingeht (siehe z. B. I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1923). Das führt dann zu Schwierigkeiten, wenn man, wie in unserem Falle, verschiedene Kristallflächen desselben Materials betrachtet. — [2]) D. Schenk, ZS. f. Phys. im Druck.

können, daß dabei das Maximum der Emission von einem Maximum der Belegung bei dieser Temperatur hervorgerufen wird.

Nach dem soeben beschriebenen Versuch ist es wenig wahrscheinlich, daß die Belegung auf zwei Kristalliten normalerweise gleich groß ist. Andererseits führt die entgegengesetzte Annahme für den Fall des normalen Barium-Nickel-Strukturbildes auf gewisse Schwierigkeiten, wie es folgender Gedankenversuch zeigt:

Die Nickelkathode bestehe aus einem großen Einkristall, bei dem nur in der Mitte der Fläche ein kleiner anders orientierter Kristallit eingesprengt

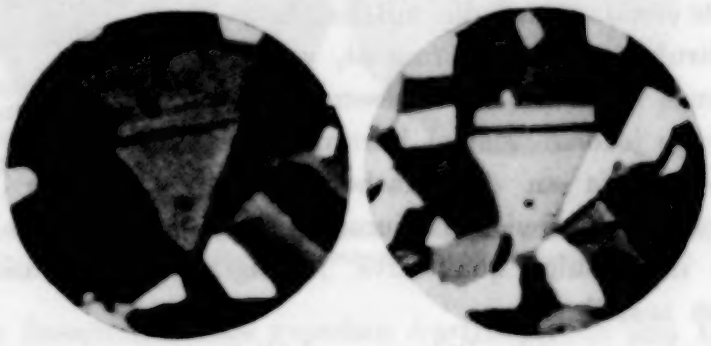



Fig. 19. Umkehr der Emissionsverhältnisse bei einzelnen Kristalliten einer Nickelkathode im Caesiumdampf ($V = 20$) (Schenk).

sei. Bei diesem Kristallit sei die Belegungsdichte mit Bariumatomen geringer. Wächst nun beim Glühen der Kristallit auf Kosten des ihn ringförmig umgebenden Einkristalls, so wird er Gebiete in seine Gitterorientierung einbeziehen, die eine höhere Belegung mit Bariumatomen haben. Da wir wissen, daß ein und dieselbe Kristallitfläche überall gleiche Belegung aufweist, muß nun entweder die Belegung des wachsenden Kristallits durch Verschiebung (Gleiten) der Bariumatome allgemein zunehmen oder aber ein Teil der Bariumatome im Augenblick des Umkristallisierens abdampfen. Eine noch größere Schwierigkeit ergibt sich, wenn wir uns die Kristallisation in umgekehrter Richtung verlaufen denken, denn jetzt wird ein Mangel an Bariumatomen auftreten. Der Mangel kann aber nur behoben werden durch eine sehr schnelle Verschiebung der Bariumatome oder aber dadurch, daß von dem unbeeinflußten (!) Gebiet Atome abdampfen.

Fände das Abdampfen wirklich statt, so würde das bedeuten, daß bei mehrfachen Umkristallisationen ein fortschreitender Verlust an Barium und damit eine fortschreitende Abnahme der Kathodenemission stattfinden müßte. Zwar widersprechen die Beobachtungen bei der Eisenumkristallisation nahe 900° C nicht dieser Folgerung, denn es wurde eine

schnelle Intensitätsabnahme bei mehrfachem Durchschreiten des Umstellungspunktes beobachtet[1]), doch ließ sich eine Intensitätsänderung bei dem unverwandelten Kristallitgefüge nicht nachweisen. Lehnt man den Ausgleich durch Verdampfung ab, so bliebe die Möglichkeit, schnelle Verschiebungen der Bariumatome auf der Oberfläche anzunehmen. Wir sahen in Abschnitt 2, daß die bisherigen Beobachtungen diese Annahme nicht stützen. Es befriedigen demnach beide Vorstellungen sehr wenig.

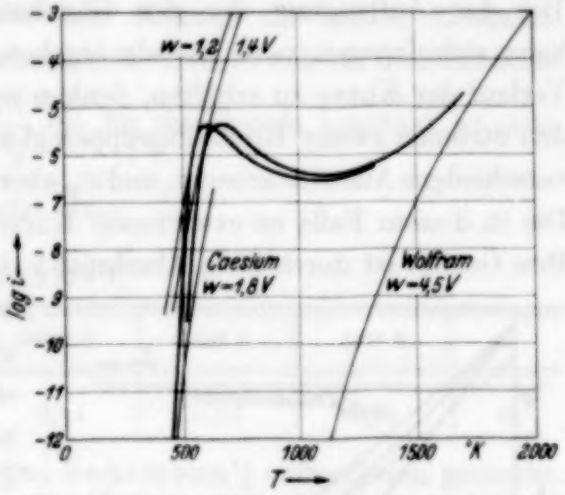


Fig. 20. Schematische Emissionskurven zweier Kristallite bei Selbstaktivierung einer Nickelkathode in Caesiumdampf.

Wir sind bei vorstehenden Betrachtungen davon ausgegangen, daß die Anzahl der Bariumatome auf der Flächeneinheit verschiedener Kristallite verschieden sein müsse. Würden wir annehmen, daß diese Zahl[2]) konstant ist, so würden die oben genannten Konsequenzen der Bariumabdampfung und Bariumverschiebung von vornherein überflüssig werden.

### *III. Einige Folgerungen.*

*9. Emissionsmessungen als Mittelwerte.* Wenn man den Strom einer größeren kristallinen Kathodenfläche mißt und daraus den spezifischen Strom errechnet, so hat man einen mittleren spezifischen Strom gefunden, von dem die wahren Werte der einzelnen Kristallite erheblich abweichen können. Benutzt man die mittleren spezifischen Ströme zur Errechnung der Richardson-Konstanten, so wird man auch hier nur mittlere Werte erhalten können.

Wir wollen annehmen, daß für jeden einzelnen Kristallit das Richardsonsche Gesetz erfüllt ist. Setzt sich nun der gemessene Strom $J$ aus den Beiträgen verschiedener Kristallite zusammen, so wird man für den spezifischen Strom $i$ zu schreiben haben:

$$i = \frac{J}{F} = \frac{\Sigma i_n f_n}{\Sigma f_n} = \frac{T^2}{F} \Sigma A_n f_n e^{-\frac{1{,}16 \cdot 10^4}{T}}{}^{3}), \qquad (4)$$

[1]) E. Brüche u. W. Knecht, ZS. f. techn. Phys. **15**, 461, 1934; **16**, 95, 1935. — [2]) Bei einer Ausdehnung des Gitters infolge Temperaturerhöhung würde sich diese Zahl natürlich ändern. — [3]) Über eine Komplikation siehe den nächsten Abschnitt.

wo $f_n$ die Fläche des $n$-ten Kristalliten, $F = \Sigma f_n$ die betrachtete Gesamtfläche bedeutet.

Bei der üblichen Auftragung der Funktionen ($\log i - 2 \log T$) gegen ($1/T$) erhält man für den einzelnen Kristallit die Richardson-Gerade. Bei der Auftragung der der Gleichung (4) entsprechenden Funktion kann sich dagegen keine Gerade ergeben. Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Kurve zu erhalten, denken wir uns die gemessenen Ströme aus den Strömen zweier Kristallitgruppen gleicher Fläche zusammengesetzt, die verschiedene Austrittsarbeit $w_1$ und $w_2$, aber gleiche Mengenkonstante $A$ haben. Die in diesem Falle zu erwartende Kurvenform zeigt schematisch Fig. 21. Ihre Gestalt ist durch die in Abschnitt 5 besprochene Temperaturabhängigkeit des Emissionsverhältnisses zweier Kristallite bedingt. Bei sehr hohen Temperaturen emittieren beide Kristallite gleich stark. Es bedeutet das, daß unsere gemessene Emissionskurve unter den obigen Annahmen mit einer Tangente in den gemeinsamen Schnittpunkt beider Kurven mit der Ordinatenachse einmündet, deren Neigung gleich dem Mittelwert der Neigung der Kristallitgeraden ist. Bei sehr geringen Temperaturen sind die Emissionsunterschiede der Kristallite so groß, daß praktisch nur der stärker emittierende Kristallit den gemessenen Strom liefert. Die Summenkurve hat also eine Asymptotenrichtung, die zur Richardson-Geraden dieses Kristallits parallel läuft[1]).

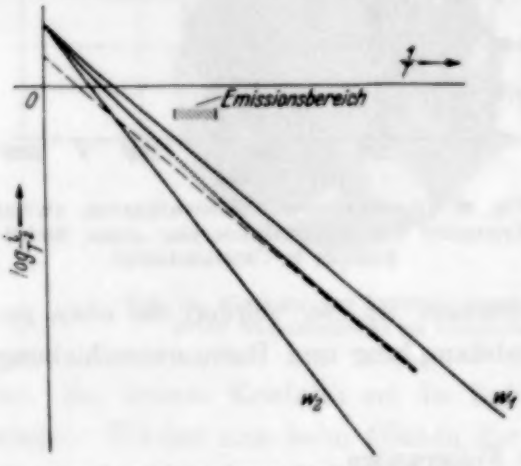



Fig. 21. Schematisches Diagramm der Richardson-Geraden.

Überträgt man nun diese allgemeinen Überlegungen auf einen wirklichen Fall, z. B. den des Wolframs, so erkennt man, daß die auftretenden Abweichungen der durch die Meßpunkte zu legenden Kurve von einer Geraden sehr gering sein müssen. Nach den Messungen Zwikkers[2]) bei Wolfram ist $A = 100$ und $w = 4{,}59$ Volt. Nehmen wir an, daß die beiden angenommenen Kristallitgruppen gleicher Fläche Unterschiede in den Aus-

[1]) Der Ordinatenabschnitt der durch die Versuchspunkte gelegten Geraden muß daher auch stets zu klein sein und damit muß experimentell eine zu kleine Mengenkonstante gefunden werden. Diese Tatsache kann zur Deutung des anscheinend vorhandenen Unterschiedes zwischen experimenteller und theoretischer Mengenkonstante dienen. Vgl A. Recknagel, ZS. f. Phys. im Druck. — [2]) C. Zwikker, Koninkl. Akad. Amst. Proc. **29**, 792, 1926.

trittsarbeiten von $w_2 - w_1 = 0{,}3$ Volt haben, so läßt sich ausrechnen: $w_1 = 4{,}52$ Volt und $w_2 = 4{,}82$ Volt.

Um die Abweichungen der wahren Emissionskurve von der Geraden in einem größeren Temperaturintervall zu verdeutlichen, ist in Tabelle 1 zusammengestellt, wie diese Kurve den Abstand der beiden Kristallitgeraden bei verschiedenen Temperaturen teilt. Dabei wurde für die Emissionskurve die Größe $\nu = \dfrac{\log i_1 - \log i}{\log i - \log i_2}$, die für die Gerade konstant ist, ausgerechnet, wobei $i = \dfrac{i_1 + i_2}{2}$ gesetzt ist.

Tabelle 1.

| $T$ | $\infty$ | 3000° K | 2000° K | 1000° K | 500° K | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$ | 1 | 0,57 | 0,44 | 0,23 | 0,11 | 0 |

Auf eine andere Konsequenz hat Suhrmann[1]) aufmerksam gemacht. Bestimmt man die Austrittsarbeit eines Metalls von kristallinem Gefüge nach der lichtelektrischen Methode, so wird man nicht wie bei der glühelektrischen Methode einen Mittelwert finden, sondern die kleinste Austrittsarbeit wird das Aufhören der Emission bei Änderung der Wellenlänge bestimmen. Der Unterschied zwischen den Werten beider Methoden wird ein Maß für den Unterschied der Austrittsarbeiten des Gefüges sein. Die vorliegenden Werte sind zu einer solchen Diskussion allerdings nicht genau genug.

*10. Feldverhältnisse auf der Kathode.* Haben die einzelnen Kristallite eines Metallgefüges verschiedene Austrittsarbeiten, so bedeutet das, da im Gleichgewichtszustand (kein gerichteter Stromfluß) das innere Potential überall gleich ist, daß sie „gegen Vakuum" verschiedene Kontaktpotentiale in Höhe der Austrittsarbeit haben[2]). Elektronen, die aus Flächen höherer Austrittsarbeit heraustreten, werden also nach Flächen niedrigerer Austrittsarbeiten beschleunigt. Diese Kontaktpotentiale bewirken, daß ein perpetuum mobile in ähnlicher Weise unmöglich ist wie beim Paradoxon der Kapillarität.

Für ein Metall als Ganzes ist die Parallele zwischen Kontaktpotential und Austrittsarbeit mehrfach untersucht und bestätigt worden[3]), so von Kösters[4]) bei W, Ta, Ni, Cu, Cr, von Glasoe[5]) bei Fe und Ni und von

[1]) R. Suhrmann, Die Physik **3**, 42, 1935. — [2]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe, Handb. d. Experimentalphysik XIII, 2, 1928. — [3]) Vgl. R. Suhrmann, l. c., S. 41. — [4]) H. Kösters, ZS. f. Phys. **66**, 807, 1930. — [5]) G. N. Glasoe, Phys. Rev. **38**, 1490, 1931.

Nelson[1]) an Wolframflächen, die mit Barium aktiviert waren. Bei verschieden orientierten Einkristallflächen liegen Versuche von Zismann und Yamins[2]) an Zn und von Farnsworth und Rose[3]) bei Cu vor. Letztere fanden die (111)-Ebene um 0,463 Volt positiver als die (100)-Ebene.

Daß die einzelnen Kristallite verschiedene Potentiale gegen das Vakuum haben, besagt, daß eine Metalloberfläche keine exakte Äquipotentialfläche

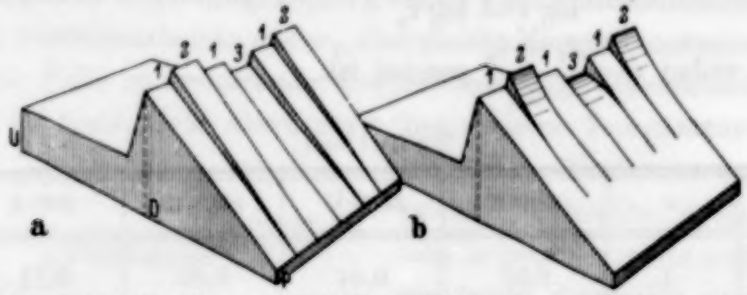



Fig. 22. Potentialgebirge von Metallkristalliten mit anschließendem Feld.

ist. Wenn auch die Potentialdifferenzen nach elektronenoptischen und anderen Beobachtungen nur in der Größenordnung von Zehnteln Volt

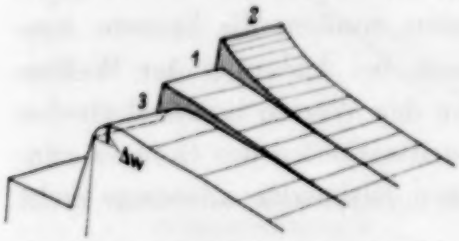


Fig. 23. Potentialgebirge von Metallkristalliten mit anschließendem Feld.

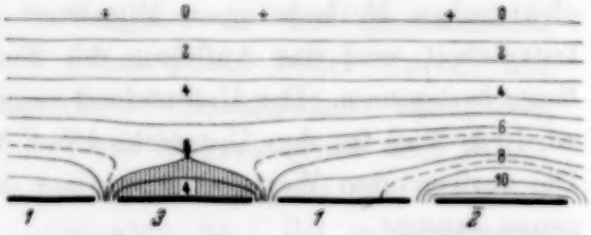


Fig. 24. Potentialfeld nach Fig. 23 (schematisch).

liegen und wegen der Kleinheit der Kristallite nur eine dünne Störungsschicht über dem Metall bedingen[4]), so vermögen sie doch für Emissionsvorgänge wesentlichen Einfluß zu gewinnen.

Um eine anschauliche Vorstellung zu erhalten, betrachten wir das Potentialgebirge Fig. 22, bei dem $U$ das Innere des Metalls, $O$ die Metalloberfläche und $P$ eine der Metallfläche gegenübergestellte Fläche konstanten positiven Potentials bedeutet[5]). Den verschiedenen Kristalliten

[1]) H. Nelson, Phys. Rev. **37**, 1018, 1931. — [2]) W. A. Zisman u. H. S. Yamins, Physics **4**, 7, 1933. — [3]) H. E. Farnsworth u. B. A. Rose, Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 777, 1933 und B. A. Rose, Phys. Rev. **44**, 585, 1933. — [4]) Zudem zeigt sich, daß bei Atmosphärendruck angelagerte Gasschichten ähnlich den Polarisationsschichten in elektrochemischen Elementen die bestehenden Potentialdifferenzen zum großen Teil unwirksam machen (vgl. Abschnitt 7). — [5]) Die einzelnen Kristallite sind als langgestreckte Gebilde angenommen worden, zu denen wir einen Querschnitt betrachten.

entsprechen die verschieden hohen Grate 1, 2, 3 usw. Über den hohen Grat 2 — entsprechend hoher Austrittsarbeit — können nur die schnellsten Elektronen der inneren Verteilung gelangen, während über den niedrigen Grat 3 auch langsamere Elektronen aus dem Metall austreten können (starke Emission und helles Leuchten im Elektronenbild).

Bei Unabhängigkeit der einzelnen Kristallite voneinander würden sich Potentialgefälle ausbilden, die, wie in Fig. 22a dargestellt, zwischen $O$ und $P$ konstant, aber für die einzelnen Kristallite verschieden groß sind. In Wirklichkeit werden aber stetige Übergänge vorhanden sein, wie sie ein über den Linienzug 1, 2, 1, 3, 1, 2 und die Gerade $P$ gespanntes Gummituch veranschaulichen würde. In erster Näherung wird man nur den Ausgleich senkrecht zur Metallfläche berücksichtigen entsprechend der Fig. 22b.

Während in dem dort gezeichneten Falle das Potentialgebirge vor der Kathode überall ein Gefälle (für Elektronen) hat, kann bei kleinem angelegten Feld der in Fig. 23 gezeichnete Fall eintreten, daß sich vor dem Kristallit 3 kleiner Austrittsarbeit ein sperrendes Potentialfeld ausbildet. Die Austrittsarbeit dieses Kristalls erscheint, wenn man von dem Einfluß der Bildkraft absieht, um den Betrag $\Delta w$ zu groß. Zeichnet man sich in üblicher Weise die Projektion des Potentialgebirges auf, wobei man nun auch die Übergänge in den zur Metallfläche parallelen Ebene beachtet (Fig. 24), so erkennt man deutlich das schraffierte Sperrgebiet.

Die veranschaulichten Verhältnisse bei der Emission einer Metallfläche legen den Vergleich mit der Wirkung des Gitters einer Elektronenröhre nahe. Die Kristallite hoher Austrittsarbeit entsprechen negativ geladenen Netzdrähten. Ihr Feld kann den Austritt der langsamsten Elektronen auch dann verhindern, wenn an Stelle der Kristallite geringer Austrittsarbeit Durchgangslöcher für die Elektronen vorhanden wären. Durch das Anbringen eines Beschleunigungsfeldes vor dem Gitter kann die Wirkung dieser Sperrschicht verringert bzw. beseitigt werden. Wir werden nach diesen Vorstellungen erwarten, daß mit wachsendem Gradienten des angelegten Feldes die Elektronenmenge, die vom Metall ausgeht, wächst.

Bereits 1920 hat Langmuir[1]) den Gedanken ausgesprochen, daß man durch Annahme kleiner „Flecken" (Abstand 10 mμ) abweichender Austrittsarbeit und damit abweichenden Potentials auf der Kathode vielleicht die Beobachtung mangelhafter Sättigung bei Glühkathoden mit Fremdatomen verstehen könne. Compton und Langmuir[2]) haben dann das Oberflächenfeld solcher Kathoden genauer theoretisch untersucht

[1]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **23**, 504, 1920. — [2]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 123, 1930.

und versucht, auf diese Weise Abweichungen von der Schottkyschen Gleichung über den Feldeinfluß (Bildkraft) zu berechnen, wobei sich jedoch im Gegensatz zum Experiment ergab, daß die Abweichungen von der Schottkyschen Gleichung bei den angenommenen sehr kleinen Flecken mit wachsendem äußeren Felde größer werden müßte. Mit Erfolg haben später Linford[1]) und Becker[2]) diese Betrachtungen ausgebaut, indem sie größere Flecken annahmen. Mit Potentialdifferenzen einiger Zehntel Volt und Fleckenabständen von 1 μ gelang ihnen die Berechnung der genannten Abweichungen und ihres Ganges mit der Stärke des wirkenden äußeren Feldes.

Die Annahmen von Linford und Becker entsprechen durchaus den unmittelbaren elektronenoptischen Beobachtungen. Becker[3]) und Suhrmann[4]) haben darauf hingewiesen, daß durch diese Beobachtungen die Grundvoraussetzungen der Fleckentheorie sichergestellt sind.

*11. Bedeutung der Korngrenzen*[5]). In dem letzten Abschnitt war nur betrachtet worden, wie die vom Metall abgegebene Anzahl der Elektronen infolge der Feldverhältnisse auf der Kathode von dem außen angreifenden Potentialfeld abhängt. Ein Feld, das die Intensität steuerte, hat aber stets auch Linsenwirkungen. Wir werden also erwarten, daß auch Richtungseinflüsse und damit in Zusammenhang stehende Erscheinungen bei Glühkathoden auftreten. Da sich diese Erscheinungen besonders stark dort äußern müssen, wo die Mikrofelder der Kristallite aneinanderstoßen, wollen wir die Korngrenzen besonders ins Auge fassen.

Stellen wir zwei Einkristalle mit ungleichen Flächen einander gegenüber (Fig. 25), so wird sich der gezeichnete Potentialverlauf ausbilden. Die auf diese Weise zwischen den Kristalliten eines Metallgefüges auftretenden Feldstärken würden sehr groß sein. Während wir die Größenordnung der Unterschiede in den Potentialen zu 0,1 Volt kennen, ist über die „Breite der Korngrenzen"— wenn wir überhaupt so sagen dürfen — anscheinend nichts Bestimmtes bekannt. Wir werden aber aus verschiedenen Gründen annehmen können, daß sie enger als etwa $10^{-6}$ cm sind und daß dementsprechend die Feldstärke in der Korngrenze über $10^5$ Volt/cm beträgt.

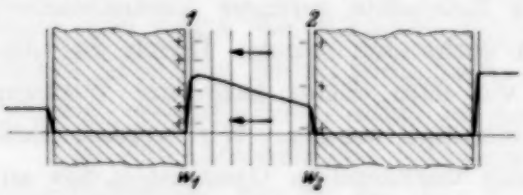


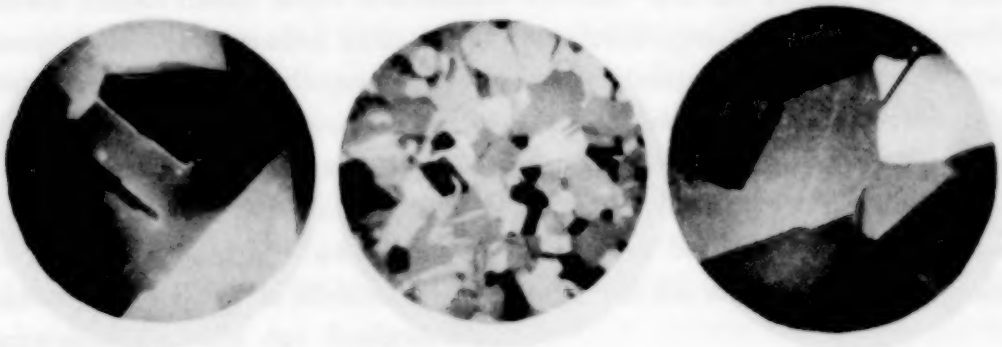
Fig. 25. Schema des Potentialverlaufs zwischen Kristallen.

[1]) L. B. Linford, Rev. Mod. Phys. **5**. 34, 1933. — [2]) J. A. Becker, ebenda **7**, 95, 1935. — [3]) J. A. Becker, ebenda **7**, 118, 1935. — [4]) R. Suhrmann, l. c., S. 45. — [5]) Die Bedeutung der Korngrenzen für das elektronenoptische Strukturbild hat zuerst W. Henneberg erkannt.

Das sind aber Feldstärken, bei denen aus kalten Kathoden bereits Elektronenaustritt erfolgt. Berücksichtigt man noch das Bildkraftpotential, so wird daher für die durchgehenden Elektronen ein weitgehender Ausgleich des Potentialsprunges zu erwarten sein.

Wie wird es nun an der Oberfläche des Metalls aussehen, von der die Kristallitkörner mit ihren Grenzen geschnitten werden? Wir betrachten wieder den im vorigen Abschnitt bereits behandelten Fall, bei dem an die Metallfläche ein Beschleunigungsfeld angelegt ist (Fig. 24). Die Skizze zeigt, daß besonders an den Korngrenzen Störstellen auftreten, die sich im Elektronenmikroskop unter Umständen bemerkbar machen werden.

Wie es bereits in Abschnitt 4 erwähnt wurde, sind die Korngrenzen nach den Beobachtungen des Elektronenmikroskops allgemein als Störungsgebiete anzusehen, die sich unter einer aufgedampften Schicht durch



a b c

Fig. 26. Stark emittierende Korngrenzen ($V = 25$) (Knecht).

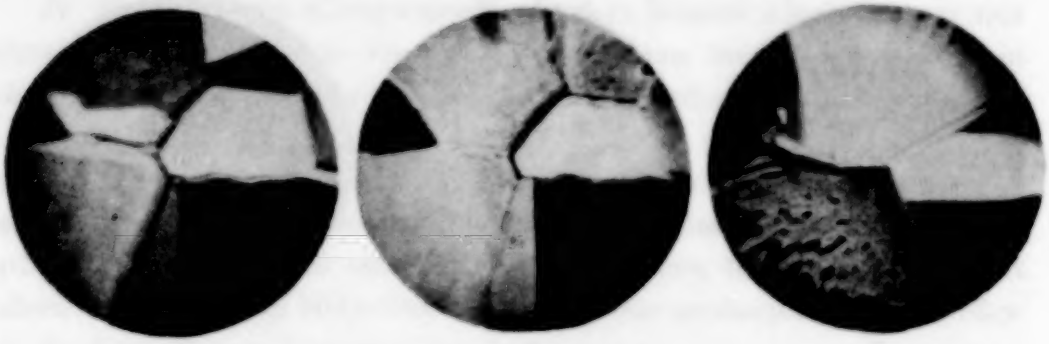
Emissionsmangel bemerkbar machen. Im Gegensatz dazu emittierten gelegentlich einzelne Korngrenzen während des Aktivierungsvorganges besonders kräftig (Fig. 26a, b) und es zeigen sich wohl gar leuchtende Linien in einem Kristallit, zu deren beiden Seiten sich derselbe Kristallit mit gleicher spezifischer Emission zu erstrecken scheint (Fig. 26c). Entsprechend zeigen sich manche Korngrenzen, obwohl die durch sie getrennten Kristallite verschiedene Austrittsarbeit haben, unwirksam (Fig. 27a, b). Bei der Deutung dieser letzten Beobachtung wäre zu berücksichtigen, daß es Korngrenzen gibt, bei denen sich im Innern des Metalls Flächen verschiedener Austrittsarbeit gegenüberstehen, und solche, bei denen sich Flächen gleicher Austrittsarbeit gegenüberstehen. Im letzten Falle waren also keine Felder im Innern vorhanden, wohl aber an der Oberfläche.

Als Wirkung der Störstellen vor der Kathodenfläche werden wir eine Abschattierung des Leuchtens der Kristallite erwarten können, das sich bei wachsendem Gradient des Beschleunigungsfeldes immer mehr in die

Nähe der Korngrenzen konzentrieren und schließlich in einen hellen bzw. dunklen Strich neben der Korngrenze zusammenziehen wird. Die Erscheinung einer Abschattierung ist bisher nicht beobachtet worden, und

a b c

Fig. 27. Verschiedene Wirkung von Korngrenzen ($V = 40$) (Knecht).



a b c

Fig. 28. Helle und dunkle Striche neben den Korngrenzen ($V$ etwa 200) (Knecht).

es ist daher auch zweifelhaft, ob die Beobachtung von Strichen neben der Korngrenze (Fig. 28) nicht auf andere Weise geklärt werden muß. Die Erscheinung zeigte sich bei der Beobachtung mit einem Immersionsobjektiv sehr kleiner Blendenöffnung, bei dem fünf- bis zehnfache Feldstärken gegenüber der sonstigen Untersuchung zur Anwendung kamen.

Die an den Korngrenzen auftretenden Feldstörungen werden sich noch in anderer Weise bemerkbar machen. Sie werden es nämlich erwarten lassen, daß hier die Auflösung des Elektronenmikroskops herabgesetzt ist. Ein Vergleich der Auflösung sehr scharfer Strukturbilder in der Mitte der Kristallite und an den Korngrenzen gibt zwar Anhaltspunkte für diese Konsequenz, ohne daß die Versuche jedoch als beweisend angesehen werden könnten[1]).

[1]) E. Brüche u. W. Knecht, ZS. f. Phys. **92**, 466, 1934.

Wir werden aus den Betrachtungen dieses Abschnitts zu entnehmen haben, daß die Korngrenzen als Störstellen eine besondere Bedeutung haben, daß wir aber weit davon entfernt sind, ihre Wirkung mit dem Elektronenmikroskop im einzelnen zu erfassen.

*12. Schrot- und Funkeleffekt.* In der Lehre von der Elektronenemission werden zwei Schwankungserscheinungen in dem von einer Kathode gelieferten Strom unterschieden, nämlich der von Schottky vorhergesagte und behandelte Schroteffekt und der von Johnson beschriebene Funkeleffekt[1]), auf die wir anhangsweise noch kurz eingehen wollen.

Der *Schroteffekt* ist durch den quantenhaften, nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen geregeltem Austritt der Elektronen bedingt. Er stellt eine sehr geringe Stromschwankung dar, die durch angekoppelte Schwingungskreise nachgewiesen und gemessen wurde. Mit dem Elektronenmikroskop ist dieser Effekt bisher nicht beobachtet worden. Bei der Frage, ob er überhaupt beobachtet werden kann, ist zu berücksichtigen, daß der angekoppelte Schwingungskreis im Gegensatz zu dem Elektronenmikroskop den Vorteil hat, nur auf die Schwankungen selbst zu reagieren, daß andererseits aber das Elektronenmikroskop bei Anwendung hoher Vergrößerungen Emissionsunterschiede in eng benachbarten Gebieten zu beobachten gestattet. Man kann das auch so ausdrücken: der Schwingungskreis reagiert auf die zeitlichen, das Elektronenmikroskop auf die räumlichen Intensitätsschwankungen auf der Kathode.

Nach der Theorie ist die mittlere Stromschwankung der Wurzel aus dem Strom direkt, der Wurzel aus der Beobachtungszeit, über die gemittelt wird, umgekehrt proportional. Die kurzzeitige Beobachtung bei kleinen Strömen ist demnach anzustreben, wie es ja auch anschaulich ohne weiteres klar ist. Bei 1000facher Vergrößerung würden Intensitätsschwankungen von Kathodenflecken bei 0,1 bis 1 $\mu$ Größe und Abstand wohl noch beobachtbar sein. Wenn von einem Fleck der Fläche $10^{-9}$ cm$^2$ 10 bis 100 Elektronen pro sec kommen (in diesem Falle könnte man die Schwankungen wahrscheinlich noch beobachten), so würde das einen Emissionsstrom von $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ A/cm$^2$ und einen Schirmstrom von $10^{-14}$ bis $10^{-15}$ A/cm$^2$ bedeuten. Dieser Strom ist bei dem heutigen Entwicklungsstand für einen elektronenoptischen Nachweis zu klein.

Beim *Funkeleffekt*, dessen Intensität 100- bis 1000mal größer ist als die des Schroteffektes, liegen die Verhältnisse für den elektronenoptischen

[1]) Vgl. W. Schottky u. H. Rothe, Handb. d. Exp.-Phys. XIII, **2**, 270, 1928.

Nachweis von vornherein viel günstiger. Tatsächlich ist eine Erscheinung, die dem Funkeleffekt entspricht, bereits mehrfach im Elektronenmikroskop beobachtet worden, so in der Anfangszeit der Elektronenmikroskopie bei der Oxydkathode[1]), neuerdings kurz vor dem Auftreten des Strukturbildes bei einer Bariumazidkathode (Abschnitt 4) und schließlich auch bei thoriertem Wolfram[2]).

Von den drei Beobachtungen, die vorliegen, scheint jede durch einen anderen Mechanismus bedingt gewesen zu sein. Bei der Oxydkathode wird es sich sehr wahrscheinlich um Raumladungseffekte gehandelt haben. Bei hohen Glühtemperaturen und relativ kräftigen Strömen traten einzelne leuchtende Zentren auf, die relativ schnell in ihrer Intensität und ihrem Orte wechselten. Bei thoriertem Wolfram und thoriertem Molybdän sind schnelle Bewegungserscheinungen verschiedener Art auf der Kathode beobachtet worden, die meist mit Gaseinflüssen in Zusammenhang standen. Alle diese Erscheinungen verliefen so, daß sie mit dem Auge noch gut verfolgbar waren. An der Grenze der Verfolgungsmöglichkeit lag die Erscheinung bei der Bariumazidkathode (Fig. 7b). Die Kathode, die bereits das Strukturbild (aber mit umgekehrter Emissionsverteilung gegenüber dem Endbild) zeigte, war von einem dünnen Emissionsschleier überzogen, der in schnellem Tempo an wechselnden Punkten szintillierte. Versuche, schnellere Schwankungen (über 20 je Sekunde) festzustellen, sind noch nicht durchgeführt worden. —

Daß eine Metallfläche keine Potentialfläche zu sein braucht, sondern daß die einzelnen Kristallite gegeneinander um einige Zehntel Volt im Potential abweichen können, ist eine Feststellung, die insbesondere für die Emissionsvorgänge von Wichtigkeit ist. Zwar ist das elektronenoptische Versuchsmaterial in dieser Frage noch recht gering, trotzdem hat der Verfasser geglaubt, bereits jetzt zusammenzustellen zu sollen, was heute hierüber bekannt und zu sagen ist. Es lassen sich eine ganze Anzahl einfacher Versuche angeben, die die Kenntnis schnell vertiefen werden. Wir hoffen, bald über die Ergebnisse dieser Versuche berichten zu können.

*Zusammenfassung.* Es wird versucht, elektronenmikroskopisches Beobachtungsmaterial von Glühkathoden unter dem Gesichtspunkt seiner Bedeutung für die Kenntnis von den Emmissionsvorgängen zu verwerten. Zunächst wird auf die Vorgänge auf der Bariumkathode im Endzustand

[1]) E. Brüche und H. Johannson, Ann. d. Phys. **15**, 156, 1932. —
[2]) E. Brüche u. H. Mahl, ZS. f. techn. Phys. Tagungsvortrag 1935.

(Strukturbild) eingegangen (Teil I). Dann werden Fragen der Austrittsarbeit im Zusammenhang mit dem Strukturbild behandelt (Teil II). Schließlich werden einige Folgerungen aus dem Auftreten des Strukturbildes gezogen (Teil III).

Das experimentelle Material für vorstehende Betrachtungen lieferten elektronenoptische Beobachtungen, die im Laufe der letzten Jahre bei verschiedenen Anlässen durchgeführt wurden, größtenteils aber bisher nicht veröffentlicht sind. Es handelt sich um Untersuchungen von H. Johannson, D. Schenk, G. Seitz und insbesondere W. Knecht. An den theoretischen Erwägungen dieser Veröffentlichung war A. Recknagel beteiligt.

*Berlin-Reinickendorf*, im September 1935.

# Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in NaCl-Kristallen.

Von **A. Wenderowitsch** und **R. Drisina** in Tomsk.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935.)

Es wurden gleichzeitige Messungen des Reststromes und der Gegenspannung in Steinsalzkristallen ausgeführt; dabei wurden die einzelnen Kristalle in verschiedener Weise thermisch und mechanisch bearbeitet. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Größe der Gegenspannung und den Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, welche für den Reststrom stattfinden. In allen Fällen, wo die Größe der Gegenspannung vermindert oder vergrößert werden konnte, wurde eine entsprechende Verminderung bzw. Vergrößerung der Abweichungen vom Ohmschen Gesetz beobachtet. Die möglichen Ursachen dieser Abweichungen sind auf Grund der erhaltenen Versuchsresultate diskutiert.

*§ 1. Einleitung.* Die Frage nach der Anwendbarkeit des Ohmschen Gesetzes bei den Dielektriken ist noch nicht völlig geklärt. Neben den Messungen der Anfangsströme von Joffe[1]), die die Unabhängigkeit der Anfangsleitfähigkeit von der Größe der angewandten Spannung feststellen, bestehen auch zahlreiche Messungen der Restströme von Poole, Schiller[2]) und anderen, die auf eine große Steigerung der Restleitfähigkeit bei einer Vergrößerung des elektrischen Feldes hinweisen. Jedoch blieben die Versuche zur Deutung dieser Abhängigkeit, die das Poolesche Gesetz genannt wurde, vom Standpunkte der wirklichen Steigerung der Leitfähigkeit im ganzen Volumen des Dielektrikums erfolglos, insofern die Leitfähigkeit in den schwachen Querfeldern, wie die Versuche von Hubmann gezeigt haben, dabei unverändert war. Nach der Voraussetzung von Joffé[3]) ist die beobachtete Steigerung der Restleitung die Folge einer fehlerhaften Berechnung. Die Stärke des Reststromes $I_r$ darf nicht auf die Größe der an den Kristall angelegten Spannung $V$ bezogen werden, sondern auf die Differenz zwischen dieser und der Größe der Grenzgegenspannung $P$. Die dabei erhaltene wirkliche Leitfähigkeit $\sigma_w = I_r/(V - P)$ soll nicht mehr von der Größe des Feldes abhängen; die nicht lineare Steigerung von $I_r$ kann durch eine entsprechende Vergrößerung von $V - P$ ausgeglichen werden.

---

[1]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923. — [2]) H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 195, 1917; **42**, 488, 1921; H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1916. — [3]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **48**, 288, 1928.

Zur Nachprüfung dieser Voraussetzung wurden von Sinjelnikow und Walther[1]) Messungen des Reststromes und der Gegenspannung in Glas und Glimmer durchgeführt. Aus ihren Ergebnissen folgt, daß in einem großen Gebiet der Feldstärken die wirkliche Leitfähigkeit unverändert und die Anfangsleitfähigkeit gleich bleibt. Aber die Annahme über die Unabhängigkeit der wirklichen Leitfähigkeit von der Spannung verlangt, wie es von Schiller[2]) geäußert wurde, daß die wirkliche Leitfähigkeit eine Grenze darstellt, gegen welche die Restleitfähgigkeit ($\sigma_r = I_r/V$) bei der Spannungssteigerung strebt. Es besteht jedoch eine Reihe von Angaben, die zeigen, daß bei genügend hohen Feldern die Restleitfähigkeit bedeutend höhere Werte erreicht als die Größe der Anfangsleitung (der wirklichen Leitung), die an kleinen Feldern gemessen wurde.

Quittner und Beran[3]) haben die Messungen der Restleitung und der wirklichen Leitung in den NaCl-Kristallen durchgeführt, wobei sie zur Messung der Gegenspannung ein ziemlich genaues und fast einwandfreies Verfahren angewandt haben. Sie erhielten eine erhebliche Vergrößerung der wirklichen Leitung und der Restleitung mit der Steigerung der Spannung.

Hochberg[4]) hat die Abhängigkeit des Reststromes von der Spannung in stark (ohne Elektroden) erhitzten Kristallen untersucht und ist zur Schlußfolgerung gekommen, daß die Steigerung der Leitfähigkeit in natürlichem Steinsalz durch Überspannungen zu erklären ist, die in den Beimengungen entstehen, deren Auflösung, wie bereits einer von uns mit Zechnowitzer[5]) zusammen bemerkt hat, die Steigerung der Leitfähigkeit in getemperten Kristallen bedingt.

Doch ist uns diese Deutung von Hochberg nicht sehr wahrscheinlich. In der Tat, während die Steigerung der Restleitung mit der Spannung offenbar eine ganz allgemeine Erscheinung darstellt, wird die Steigerung der Kristalleitfähigkeit bei deren Temperung nur bei einer beschränkten Anzahl von Dielektriken beobachtet.

Eine andere Erklärung der Steigerung der Restleitung kann gefunden werden, wenn von den Angaben von Hochberg[6]) über die Natur der Polarisation in Natronsalpeter ($NaNO_3$) ausgegangen wird. Nachdem Hochberg die Teilnahme der Beimengungen an der Polarisationsbildung

---

[1]) K. Sinjelnikow u. A. Walther, ZS. f. Phys. **40**, 793, 1927. — [2]) H. Schiller, ZS. f. Phys. **42**, 246, 1927; **50**, 577, 1928. — [3]) O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930. — [4]) B. Hochberg, ZS. f. Phys. **70**, 635, 1931; ZS. f. exper. u. theoret. Phys. **1**, 195, 1931 (russisch). — [5]) E. Zechnowitzer u. A. Wenderowitsch, Journ. der Russischen Phys.-Chem. Gesellschaft **61**, 645, 1929. — [6]) B. Hochberg, Journ. f. exper. u. theoret. Physik **3**, 303, 1933 (russisch).

festgestellt hatte, konnte er schließen, daß die räumliche Ladung sich infolge des Steckenbleibens der sich unter dem Einfluß des angewandten elektrischen Feldes bewegenden Ionen an den kolloidalen Teilchen der Beimengungen bildet, welche die Rolle von Vorelektroden spielen. Bei der Steigerung des Feldes der räumlichen Ladungen drängt sich ein Teil dieser steckengebliebenen Ionen zur Elektrode durch und bildet einen „durchlaufenden" Strom. Die Stärke dieses Stromes wächst sehr schnell mit der Steigerung der Polarisation an, nach einem Gesetz, welches der Pooleschen Beziehung ähnlich ist.

Ein stationärer Zustand (Reststrom) wird erreicht, wenn die Menge der Ladungen, die durch die ganze Dicke des Kristalls dringen (diese Menge wird durch die Bildung der räumlichen Ladungen verringert), ebenso groß wird wie die Menge der Ladungen, die zur Elektrode durchdrängen.

Von dem Standpunkte dieser Ideen kann das Poolesche Gesetz so aufgefaßt werden, daß mit der Steigerung der an dem Kristall angelegten Potentialdifferenz gleichzeitig auch die Gegenspannung zunimmt und infolgedessen der Gleichgewichtszustand jedesmal bei entsprechend größerem Werte des Reststromes erreicht wird. Also besteht unsere grundsätzliche Annahme darin, *daß die Abweichung vom Ohmschen Gesetz mit der Bildung der Polarisation verbunden ist.* Bei einer solchen Auffassung soll die Verringerung der Abhängigkeit des Reststromes von der Spannung, die von Hochberg bei der Temperung der NaCl-Kristalle beobachtet wurde, von einer Verringerung der Polarisation begleitet werden.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, gleichzeitig die Abhängigkeit des Reststromes und der Gegenspannung von der Spannung bei verschiedener Wärmebehandlung der Kristalle zu untersuchen.

Die Bestimmung der Gegenspannung in getempertem Steinsalz ist schon von Kassel[1]) durchgeführt worden, jedoch haben seine Ergebnisse gezeigt, daß die Temperung von NaCl eine Steigerung der Gegenspannung zur Folge hat. Wahrscheinlich sind, wie aus unseren Ergebnissen zu erkennen ist, die Angaben von Kassel fehlerhaft; eine unmittelbare Beobachtung mit Hilfe eines Saitenelektrometers zeigt, daß in stark getemperten NaCl-Kristallen der Strom mit der Zeit fast gar nicht abnimmt.

*§ 2. Meßverfahren.* Die Stärke des Reststromes wurde nach zwei Verfahren ermittelt: 1. nach der Ablenkung des Fadens eines Saitenelektrometers, das an einen großen Widerstand angeschlossen ist, welcher mit dem Kristall im Hauptschluß eingeschaltet ist (Bronsons Verfahren).

[1]) M. Kassel, ZS. f. Phys. **90**, 237, 1934.

2. nach der Ladung eines Kondensators von bestimmter Kapazität, der statt eines Widerstandes an den Kristall angeschlossen ist. In diesem Falle muß die Stromstärke nach der Formel $i = \frac{C_0 + C_1}{\Delta t} \cdot V$ berechnet werden, wo $C_1$ die Kapazität des Kondensators bedeutet, $V$ das Potential, bis zu dem der Kondensator in dem Zeitabschnitt $\Delta t$ aufgeladen wurde, $C_0$ die gesamte Kapazität des Kristalls, des Elektrometers, der Umschalter usw.

Um diese unbekannte Größe auszuschließen, wurde bis zu einem gleichen Potential, auch eine andere Kapazität $C_2$ aufgeladen. Die Stromstärke wurde schließlich auf folgende Weise ermittelt:

$$i = \frac{C_1 - C_2}{\Delta t_1 - \Delta t_2} \Delta V.$$

Beide Verfahren ergaben übereinstimmende Werte.

Der von uns zur Bestimmung des Reststromes nach dem zweiten Verfahren benutzte Kondensator mit wechselnder Kapazität, den wir auch zur Bestimmung der Gegenspannung gebraucht haben (siehe weiter unten), war auf Bernstein montiert. Die bei dem Bronson-Verfahren angewandten Widerstände waren Bernsteinstäbchen mit an den Enden angepaßten Metallfassungen; zwischen diesen wurde auf dem geschliffenen Bernsteinstreifen ein Graphitstrich gezogen. Die Widerstände erwiesen sich als sehr geeignet; sie ergaben gar keine Polarisation und gehorchten völlig dem Ohmschen Gesetz. Allerdings ergab sich ein stabiler Widerstand nur, nachdem der Bernsteinstab mit Schellack überzogen, dann in Paraffin eingetaucht und im Laufe von vier Stunden bei 80 Volt Spannung geformt wurde.

Die Stärke des Gegenstromes wurde von uns nach dem Verfahren von Quittner-Beran[1]) ermittelt. Nur haben wir statt des Helmholtzschen Pendels zwei Schlüssel benutzt, die in einer bestimmten Reihenfolge durch eine Umdrehung des Handgriffs des dritten Umschalters betätigt wurden. In der Fig. 1 ist das Schema der Meßeinrichtung dargestellt. Hier bedeuten: $Kr$ den Kristall, $E$ das Saitenelektrometer, $R$ und $C$ den Widerstand und den Kondensator mit wechselnder Kapazität, die zur Messung der Restströme dienen, $K_1$ den Schlüssel, welcher bei der Ausschaltung des Stromes im Elektromagnet $M_1$ die volle Spannung der Akkumulatorbatterie vom Kristall abschaltet und darauf nur einen Teil dieser Spannung $V$ bestehen läßt, die von vornherein gewählt werden konnte. Mit Hilfe des Schlüssels $K_2$ wird das Elektrometer geerdet, welches bei der Ausschaltung

[1]) O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930.

des Stromes im Elektromagnet $M_2$ isoliert wird. Die Ein- und Ausschaltung der Ströme in den Elektromagneten $M_1$ und $M_2$ wird mit Hilfe des Umschalters ausgeführt; dessen Handgriff ist mit Kontakten versehen, die auf Kupferplatten gleiten, welche auf einer Hartgummiplatte befestigt sind. Bei der Gegenstrommessung wird zunächst der Handgriff des Umschalters so gedreht, daß die Platten 1, 2 und 3, 4 miteinander verbunden sind; also besteht am Kristall eine volle Spannung, und das Elektrometer ist geerdet. Darauf wird der Handgriff gedreht, wobei zunächst die Kontakte 3, 4 ausgelöst werden; auf diese Weise bleibt am Kristall ein Teil der Spannung, und nach kurzer Zeit (in der Größenordnung von hundertsteln einer Sekunde) wird das Elektrometer isoliert. Die Spannung $V_1$ wurde so gewählt, daß bei dieser Umschaltung der Faden des Elektrometers gar keine Ablenkung in der dem Entladungsstrom entsprechenden Richtung ergab. Die Größe dieser Spannung ist offenbar der Gegenspannung gleich.

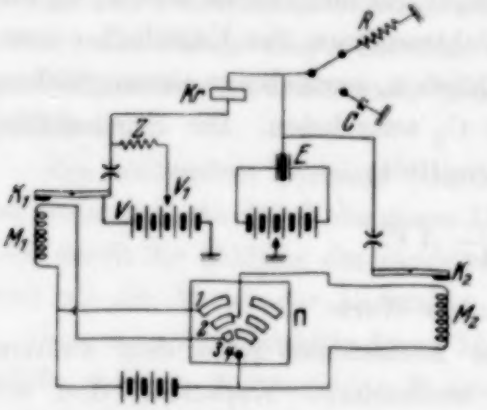


Fig. 1.

Alle Messungen wurden bei den tiefsten Temperaturen durchgeführt, bei denen die Restströme, die durch die Anfangsproben von NaCl bei 80 Volt fließen, mit genügender Genauigkeit gemessen werden können[1]).

*§ 3. Die Ergebnisse und ihre Auswertung.* Die gleichzeitigen Messungen des Reststromes und der Gegenspannung, die von uns bei verschiedenen Spannungen in einer bei verschiedenen aufeinanderfolgenden Temperaturen getemperten Probe von NaCl durchgeführt wurden, zeigen, daß zwischen der Abweichung vom Ohmschen Gesetz und der Größe der Gegenspannung ein deutlicher, kaum zufälliger Zusammenhang besteht. In den Fig. 2 und 2a sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Kristall Nr. 11 dargestellt, aus denen ersichtlich ist, daß mit der Steigerung der Temperatur der Temperung die Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz ständig abnehmen und endlich kaum merkbar werden, was völlig mit den Angaben von Hochberg übereinstimmt[2]). Diese Erscheinung wird von einer ganz systematisch

[1]) Wir konnten Ströme kleiner als $10^{-12}$ Amp. nicht messen, da die Fehlströme durch die Isolation von der Größenordnung $10^{-14}$ Amp. waren. — [2]) B. Hochberg, ZS. f. Phys. **70**, 635, 1931; Journ. f. exper. u. theoret. Physik **1**, 145, 1931 (russisch).

parallelen Abnahme der Gegenspannung begleitet, deren Größe im gegebenen Falle bei der Temperung auf 33% gesunken ist, im Vergleich zu 90% bei einem ungetemperten Kristall. Diese Abnahme der Polarisation bei der

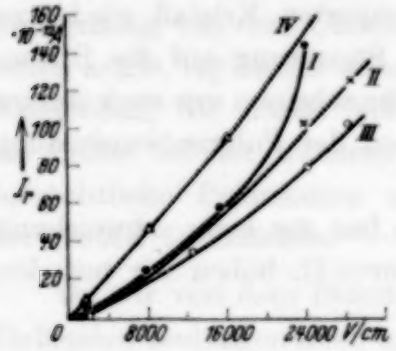



Fig. 2. Abhängigkeit des Reststroms von der Spannung in einer bei verschiedenen Temperaturen getemperten Probe.
● ungetempert,
× getempert 4 h bei 160° C,
○ " " " 250° C,
△ " " " 350° C.
Die Ordinaten der Kurve II sind auf den 10., die Ordinaten der Kurven III und IV auf den 100. Teil verkleinert.

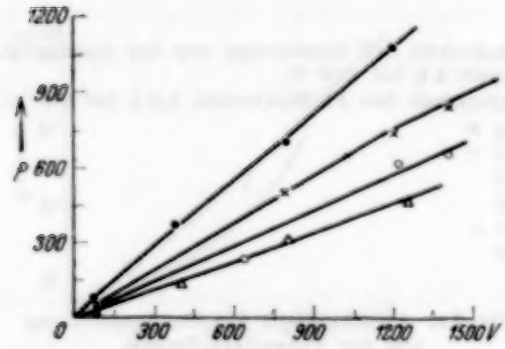



Fig. 2a. Abhängigkeit der Gegenspannung von der Potentialdifferenz in einer verschieden getemperten Probe.
Dieselben Zeichen wie in Fig. 2.

Temperung ist genau dem ähnlich, was Hochberg[1]) in Salpeter beobachtet hat, als er die Gegenspannung aus dem Vergleich der Anfangs- und Restströme ermittelte. Zugleich stehen aber die Ergebnisse unserer Versuche, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, in einem offenbaren Widerspruch mit den Angaben von Kassel[2]), die auch für NaCl gewonnen wurden.

Da einerseits unser Verfahren zur Bestimmung von $P$ das unmittelbarste ist, und andererseits die Abnahme der Polarisation in den getemperten Kristallen auch unmittelbar bei der Benutzung von einem Saitenelektrometer beobachtet werden kann, sind wir geneigt, die Ergebnisse von Kassel betreffend den Einfluß der Temperung auf die Polarisation als fehlerhaft anzusehen. Kassel hat die Gegenspannung nach der Formel $P = V\left(1 - \frac{\sigma_d}{\sigma_w}\right)$ ermittelt, wo die Restleitfähigkeit $\sigma_d$ unmittelbar bei der betreffenden Temperatur bestimmt wurde, und die wahre Leitfähigkeit durch Extrapolation aus den bei hohen Temperaturen, bei welchen die Polarisation schon fehlte, ermittelten Werten berechnet. Wahrscheinlich

[1]) B. Hochberg u. V. Joffé, ZS. d. Russischen Phys.-Techn. Gesellschaft **62**, 443, 1930. — [2]) M. Kassel, ZS. f. Phys. **90**, 287, 1934.

hat diese Extrapolation infolge der Beeinflussung der Leitungsgröße durch die Temperung fehlerhafte Ergebnisse zur Folge.

Natürlich drängt sich für uns im weiteren die Aufgabe vor, auf irgendwelche Weise die Polarisation bei dem getemperten Kristall wieder zu steigern und zu beobachten, wie sich diese Steigerung auf die Stromspannungsabhängigkeit auswirkt. Diese Versuche scheinen uns auch darum interessant, weil sie uns erlauben, die Ursachen der Polarisationsbildung zu begreifen.

Den getemperten Kristall Nr. 6, der schon fast gar keine Abweichung von dem Ohmschen Gesetz ergibt (Fig. 3, Kurve 1), haben wir mit den

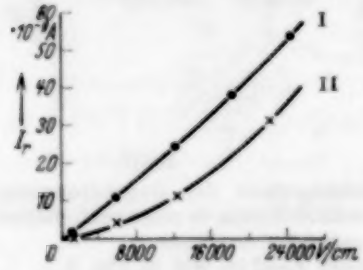



Fig. 3. Abhängigkeit des Reststroms von der Spannung.
● getempert 4 h bei 610° C,
× getempert mit den Pt-Elektroden 2,5 h bei 640° C.

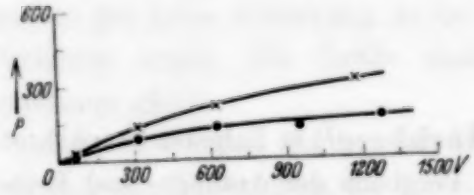



Fig. 3a. Abhängigkeit der Gegenspannung von der Potentialdifferenz.
Dieselben Zeichen wie in Fig. 3.

daran gepreßten Platinelektroden in einen Ofen gesetzt und bei einer Temperatur von 640° C während $2^1/_2$ Stunden erhitzt. Die Probe, welche nochmals bei der früheren Temperatur gemessen wurde, zeigte jetzt eine Steigerung der Leitfähigkeit mit der Vergrößerung des Feldes (Kurve 2). In der Fig. 3a sind die Ergebnisse der Gegenspannungsmessung in diesen beiden Fällen dargestellt. Hier auch führt die Steigerung der Gegenspannung zu einer Zunahme der Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz.

Die Erscheinung der Zunahme der Polarisation bei der Temperung von Salpeterkristallen mit Metallelektroden ist von Hochberg festgestellt worden, welcher daraus die Schlußfolgerung zog, daß die Rolle der Vorelektroden, auf denen sich die räumlichen Ladungen bilden, die kolloidale Teilchen des Metalls spielen, welche aus den Elektroden in den Kristall diffundieren. In dem Falle von NaCl kann diese Annahme unmittelbar nachgeprüft werden, da sich dabei die Art der Verteilung des Potentials im Kristall ändern muß. Die Versuche sind von uns noch nicht durchgeführt worden.

In den Fig. 4 und 4a sind die Ergebnisse dargestellt, die auf die Möglichkeit einer beträchtlichen Diffusion auch bei Zimmertemperatur hinweisen. Die Probe Nr. 6, welche auf 650° C erhitzt wurde und weder eine erhebliche Abweichung von dem Ohmschen Gesetz noch eine bemerkenswerte Polarisation zeigte, lag darauf während 36 Tage in einem Exsikkator mit silbernen Elektroden, die durch Verdampfung aufgetragen waren. Dann wurde die Probe bei der früheren Temperatur gemessen (160°) und ergab eine beträchtliche Polarisation und eine gewisse Zunahme der Leitfähigkeit bei großen Feldstärken.

Da wir von dem Standpunkte ausgingen, daß die durch die Kristalle fließenden Ladungen auch in den mechanisch zerstörten Stellen des Gitters

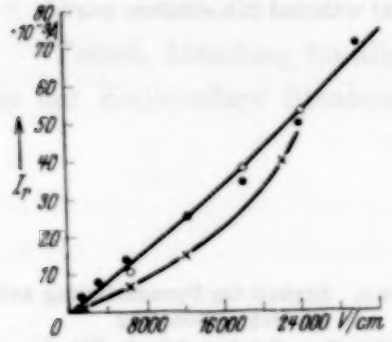



Fig. 4. Abhängigkeit des Reststroms von der Spannung.
● getempert 5 h bei 670° C.
× nach Lagerung während 30 Tage in dem Exsikkator mit Ag-Elektroden; die Ordinaten dieser Kurve sind auf das 10fache vergrößert.
○ nach dem wiederholten Tempern während 4 h bei 610° C (ohne Elektroden).

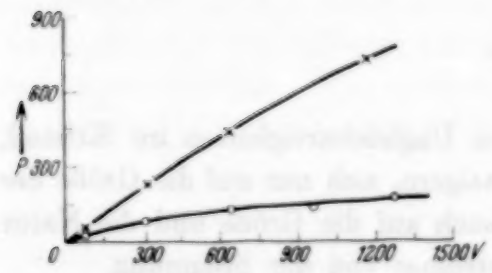



Fig. 4a. Abhängigkeit der Gegenspannung von der Potentialdifferenz.
Dieselben Zeichen wie in Fig. 4.

steckenbleiben können, beschlossen wir die Formänderungswirkung auf die Abhängigkeit der Stromstärke und der Gegenspannung von der Spannung zu untersuchen. Die Wirkung war in qualitativer Hinsicht genau dieselbe, wie in dem Falle der Temperung mit Platinelektroden. Der getemperte Kristall Nr. 13 zeigte nach der Formänderung eine beträchtliche Zunahme der Polarisation und eine bedeutende Abweichung von dem Ohmschen Gesetz (Fig. 5 und 5a).

Diese Messungen mußten wir bei einer Temperatur von 100° C durchführen, da bei einer höheren Temperatur die Ergebnisse nicht stabil waren, wahrscheinlich infolge der während der Messung sich vollziehenden stärkeren Erholung des Kristalls.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß wir bei allen Versuchen mit einer Formänderung der getemperten Kristalle eine Abnahme der absoluten Werte der Restströme beobachtet haben, wie es übrigens auch in allen Fällen stattfand, wo eine Zunahme der Polarisation eintrat. Wir glauben deshalb,

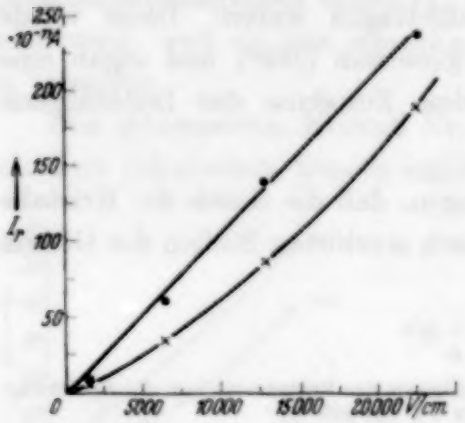



Fig. 5. Einfluß der Deformation auf die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung.
● nach dem Tempern des Kristalls während 5,5 h bei 700° C.
× derselbe Kristall nach der Formänderung, die bei der Wirkung der Spannung von 1 kg/mm² während 22 h erhalten wurde.

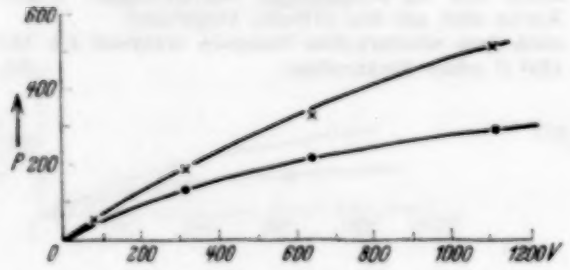



Fig. 5a. Einfluß der Formänderung auf die Gegenspannung.
Dieselben Zeichen wie in Fig. 5.

daß die Anwesenheit von mechanischen Ungleichartigkeiten im Kristall, die die Dichtigkeit der Vorelektroden steigern, sich nur auf die Größe der Gegenspannung auswirkt und folglich auch auf die Größe und die Natur der Abhängigkeit der Stärke des Reststromes von der Spannung.

*§ 4. Zusammenfassung.* Alle in den früheren Abschnitten angegebenen Versuche bestätigen unsere Annahme, daß die Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz durch das Vorhandensein einer hochvoltigen Polarisation bedingt werden. Stark getemperte NaCl-Kristalle, die fast genau dem Ohmschen Gesetz folgen, zeigen eine sehr schwache Polarisation.

In allen Fällen, wo es gelingt, die Polarisation zu steigern (Erhitzung mit Elektroden, Formänderung der getemperten Kristalle), zeigt sich auch eine beträchtliche Zunahme der Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz.

Die bekannte Erscheinung der Abnahme der Leitfähigkeit, die man bei hohen Temperaturen beobachtet, muß von unserem Standpunkte aus

mit dem Verschwinden der Polarisation bei diesen Temperaturen in Zusammenhang gebracht werden.

Zahlreiche Messungen der Anfangsleitung können, wenn sie auch von gewissen methodischen Fehlern nicht ganz frei sind, aber doch zum Ohmschen Gesetz führen, nicht anders wie ein Abbild der reellen Wirklichkeit aufgefaßt werden. Unserer Meinung nach muß man für die Anfangsleitung in der Tat das Ohmsche Gesetz erhalten, insofern die Polarisation in diesem Falle keine Rolle spielt.

Einige Messungen sind von dem Studenten N. Prichodjko durchgeführt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

*Tomsk*, Abteilung für allgemeine Physik des Sib. Phys.-Techn. Instituts an der Kujbyschew Staatsuniversität.

# Kristalline Eigenschaften und magnetische Anisotropien von destilliertem Wismut.

Von **A. Goetz, O. Stierstadt**[1]) und **A. B. Focke**[2]) in Pasadena.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1935.)

Eine Apparatur wird beschrieben, in welcher Bi im Hochvakuum destilliert und kondensiert werden kann. Der kristalline Habitus des Kondensats wird beschrieben: es besteht aus einer mikrokristallinen Schicht von 0,5 bis 0,1 mm Dicke, auf der sich ein makrokristallines Konglomerat von gleichorientierten Kristallindividuen ausbildet, deren [111]-Achse angenähert parallel der Wachstumsrichtung ist. Diese Kristalle zeigen eine angenähert äquidistante Schichtung (etwa 0,5$\mu$). — Die magnetische Anisotropie $R$ von aus dem Kondensat hergestellten Einkristallen wird gemessen und aus der bekannten Funktion $R(N)$ auf $N$ — die Konzentration von Fremdatomen (Pb) im Kristall — geschlossen. Der Reinigungsgrad $P$ bei wiederholten Destillationen ($\nu$) desselben Materials ($N_\nu/N_{\nu-1}$) nimmt mit $N$ ab; daraufhin wird die Destillation von Bi als zweckmäßiger Reinigungsprozeß verworfen.

Es ist bekannt, daß die Werte der metallelektronischen Effekte bei allen untersuchten Metallen mit irregulärem Gitter (z. B. Sb, Ga, Bi) besonders stark von der Gegenwart von Fremdatomen in sehr geringen Konzentrationen beeinflußt werden, derart, daß insbesondere bei Einkristallen reproduzierbare Messungen schwer möglich sind, weil bei wiederholten Kristallisationen desselben Materials (bzw. bei verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeiten) die Einlagerung der (löslichen) Fremdatome sich ändert, d. h. mehr oder weniger von der thermodynamisch stabilsten Einlagerungskonfiguration abweicht.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten, welche sich quantitativ mit diesen Fragen befassen (für Bi), beziehen sich auf den Kristalldiamagnetismus[3]) und die Magnetostriktion von Bi-Kristallen[4]). Qualitativ — im Hinblick auf die Konzentrationen — sind zuerst die Leitfähigkeitsänderungen an solchen Bi-Kristallen bereits vorher bei tiefen Temperaturen bestimmt worden[5]).

In der letztgenannten Arbeit konnte gezeigt werden, daß durch wiederholte Kristallisation desselben Materials in einkristalliner Form und Ab-

---

[1]) Fellow der Rockefeller Foundation 1931/32. Aufbau der Apparatur und Ausführung eines Teiles der Destillationen. — [2]) Ausführung von Destillationen Herstellung der Einkristalle und Ausführung aller magnetischen Messungen. — [3]) A. Goetz u. A. B. Focke, Phys. Rev. **45**, 170, 1934. — [4]) A. Wolf u. A. Goetz, ebenda **43**, 213, 1933; **46**, 1095, 1934. — [5]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. **207**, 17, 1930.

ätzen der Oberfläche des Kristalls vor erneutem Schmelzen eine sehr starke Änderung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit im Sinne größerer Reinheit erzielt werden konnte.

Da diese Methode der wiederholten Kristallisation sehr zeitraubend ist, wurde versucht, durch Destillation des Bi und darauffolgende Kristallisation im Hochvakuum mittels Bestimmung der magnetischen Anisotropie $R = (\chi_\perp/\chi_\parallel)$ die erhaltbaren Reinheitsgrade zu bestimmen.

*1. Apparatur und Methode.* Da der Apparat sowohl dazu dienen sollte, Material für magnetische Messungen herzustellen als auch das Kondensat kristallographisch zu untersuchen, so wurde wegen ihrer Eignung eine bereits vorhandene Einrichtung benutzt, welche von einem der Verfasser früher konstruiert worden war[1]), um die Konstanten der glühelektrischen Emission am Schmelzpunkt zu bestimmen. Es erübrigt sich daher eine eingehende Beschreibung der Apparatur, insbesondere des Destillationsofens, und es werden im folgenden lediglich die für den vorliegenden Zweck erforderlichen Abänderungen beschrieben.

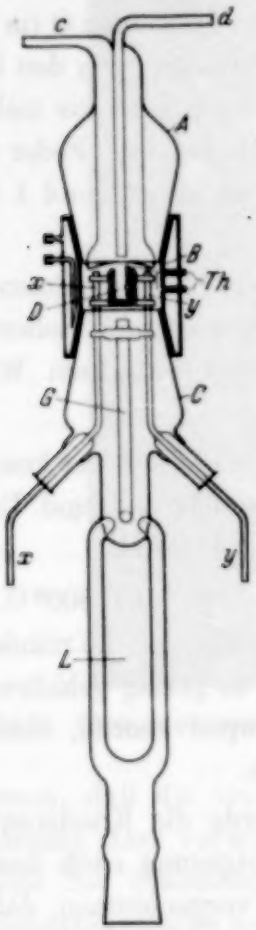



Fig. 1. Längsschnitt durch den Destillationsapparat.

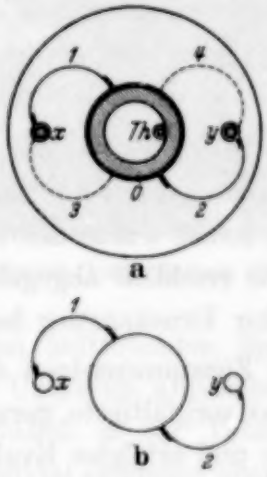



Fig. 2. Aufsicht auf den montierten Ofen.

Fig. 1 zeigt einen Längsschnitt durch die Apparatur; der wassergekühlte Doppelkonus (Stahl) $B$ ist unten durch den Glaskonus $C$ abgeschlossen, welcher den Destillationsofen $D$ enthält nebst den für letzteren

[1]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329, 531, 1927.

notwendigen Stromzuführungen $x$ und $y$ (Kupfer-Pyrex-Einschmelzungen für 25 Amp. max.) und eine weite Vakuumleitung zu einer dreistufigen Gaede-Pumpe, in welche ein Ausfriergefäß für flüssige Luft $L$ eingeschmolzen war. Der obere Konus paßt an einen Glasschliff, der innen die konkave Kondensationsfläche (Glas) trägt, welche ähnlich den wassergekühlten Anoden von Röntgenröhren gekühlt wurde (durch $c$ und $d$).

Der Ofen ruht in $C$ an den Kupferstäben, welche die Stromzuführungen bilden und durch das Glaskreuz $G$ gegen den Glaskörper zur Entlastung der Einschmelzstellen versteift sind. Wegen der auftretenden starken Temperaturunterschiede ist der Ofen in der in Fig. 2 angegebenen Weise federnd aufgehängt: die Cu-Fe-Federn 1 bis 4 tragen den Ofen $O$ (in Fig. 2 schraffiert) und bilden gleichzeitig die Stromzuführungen von den beiden Cu-Stäben $x$ und $y$ zu $O$. Die Form der Federn, deren jede aus mehreren Lagen dünnen Cu-Bleches besteht, geht aus Fig. 2b hervor. Feder 2 war isoliert am Stab $y$ befestigt, Feder 3 war isoliert an $x$, während 1 und 4 leitend mit $x$ und $y$ verbunden waren.

Die Temperaturbestimmung erfolgte durch ein Thermoelement $Th$, das durch das Mittelstück $B$ durch Hartporzellanröhrchen isoliert und vakuumdicht geführt war. Die kalte Lötstelle war in gutem Wärmekontakt mit dem Kühlmantel von $B$.

Der Abstand zwischen dem oberen Ende des Tiegels und der konkaven Kondensationsfläche war derart, daß auch bei gefülltem Tiegel Dampfmoleküle nicht an die äußere Gefäßwand gelangen konnten.

Die Destillationstemperaturen lagen zwischen 700 und 800° C. Der Ofen wurde nicht eher erwärmt, als bis der Druck im Rezipienten mindestens $10^{-5}$ mm war, ferner wurde der Temperaturanstieg so gering gehalten, daß die Pumpe die reichlich abgegebenen Gase abpumpen konnte, ohne daß ein wesentlicher Druckanstieg herbeigeführt wurde.

Vor dem Zusammensetzen der Apparatur wurde die Kondensationsfläche auf das sorgfältigste gereinigt und ihre Entgasung nach dem Zusammensetzen und erfolgter Evakuierung dadurch vorgenommen, daß von der Wasserkühlung in $A$ erst Gebrauch gemacht wurde, wenn die Fläche durch Strahlung des Ofens genügend erwärmt worden war. Hierdurch wurde ebenso vermieden, daß Verunreinigungen höheren Dampfdruckes, die bei der Erwärmung des Tiegels aus diesem verdampften, auf der Fläche sich kondensierten. Bei 750° C war die Verdampfungsgeschwindigkeit etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ g cm$^{-2}$ sec$^{-1}$. Die Gesamtdauer der Destillation war 12 bis 15 Stunden und entsprach demnach einer Kondensatmenge von etwa 20 g.

Die Destillation wurde unterbrochen, bevor der Tiegel völlig leer war, damit die angesammelten Reste von Verunreinigungen nicht überdestillierten.

*2. Kristalliner Habitus des Kondensats.* Der kristalline Habitus des Kondensats erscheint in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert und wurde von einem der Verfasser bereits früher in anderem Zusammenhang teilweise beschrieben[1]).

Fig. 3 zeigt eine Aufsicht auf das Kondensat nach etwa 12stündiger Kondensationsdauer (Vergrößerung 2,2fach linear). Es ist deutlich zu

**Fig. 3. Photographische Aufsicht auf das Kondensat (Vergrößerung 2,2fach linear).**

erkennen, daß die bei der Kristallisation auftretenden Spannungen das Kondensat stark verworfen und von der Unterlage abgehoben haben. Die Ursache der Spannungen liegt offensichtlich in der Tatsache, daß die Kondensationsfläche konkav ist. Nicht trivial erscheint aber die Tatsache, daß die Spannungen in dem Kondensat *nicht* durch eine allmählich fortschreitende Änderung in der Anordnung der einzelnen Kristallprismen (siehe unten) entlastet wurden, sondern daß das Weiterwachsen der einzelnen Kristallindividuen dadurch ermöglicht wurde, daß genügend hohe Span-

[1]) A. Goetz, Nature **132**, 206, 1933; A. Goetz u. L. E. Dodd, Phys. Rev. **48**, 165, 1935.

nungen auftraten, um die Kondensatplatte durch plastische Verformung bzw. Zerreißung entsprechend zu verbiegen.

Bemerkenswert erscheint fernerhin die Querstruktur des Kondensats (Fig. 4, 18fach linear). Man sieht, daß der Querschnitt zur Hauptsache aus langen, sehr gleichmäßig angeordneten Kristallnadeln besteht, die jedoch *nicht* bis auf die Kondensationsfläche (links in Fig. 4) reichen, sondern aus einer Schicht wachsen, die offensichtlich eine andere Struktur besitzt. Die Dicke der letzteren Schicht ist gleichmäßig (etwa 0,5 mm) und unabhängig von der Dicke des ganzen Kondensats. Auf der dem Glas

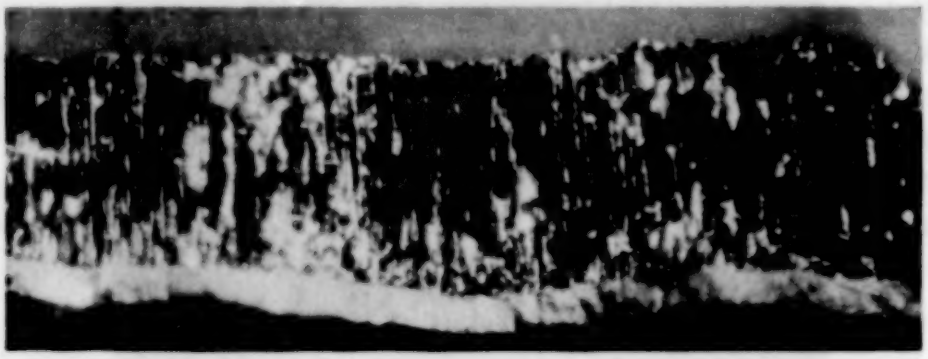


Fig. 4. Querschnitt durch das Kondensat (Vergrößerung 18fach linear).

anliegenden Seite zeigt sie einen hohen Spiegelglanz und durch Ätzen kann auf dieser Seite keine Kristallstruktur sichtbar gemacht werden. Man wäre verleitet, diese Schicht „amorph" zu nennen, wenn es nicht durch die Untersuchungen von Kirchner[1]) und Prins[2]) auf elektronenspektroskopischem Wege nachgewiesen worden sei, daß eine amorphe Modifikation des Bi selbst in extrem dünnen Schichten nicht existiert. Man muß daher annehmen, daß es sich um eine mikrokristalline Struktur handelt, deren Einzelheiten unterhalb der Auflösungsfähigkeit der verwendeten mikroskopischen Optik liegen. Fig. 5 zeigt eine Aufnahme von einem Bruchstück in stärkerer Vergrößerung (184fach linear), welche die muschelige Struktur dieser Schicht im Verhältnis zur Größe der auf ihr gewachsenen Kristallprismen des Kondensats zeigt[3]).

Der Habitus der oberen Schicht ist dadurch gekennzeichnet, daß sie sich aus dichtgepackten, genau parallel orientierten und angenähert

---

[1]) B. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932. — [2]) E. Prins, Bristolkongreß 1935. — [3]) Die Unvollkommenheit der mikrophotographischen Aufnahmen bei stärkeren Vergrößerungen ist dadurch bedingt, daß bekanntermaßen Bi nicht geschliffen, poliert und dann geätzt werden kann wegen der Zerstörung der Struktur durch plastische Deformation („Verschmierung"). Deshalb hat man keine ebenen Objekte.

gleichgroßen Kristallprismen zusammensetzt, deren [111]-Achse fast parallel zur Wachstumsrichtung liegt (d. h. normal zur Kondensationsfläche). Fig. 6 und 7 zeigen die feinere Struktur dieser Prismenflächen unter starker Vergrößerung (1480fach linear) und großer Auflösungsfähigkeit (etwa $2 \cdot 10^{-5}$ cm). Wenn man die Seitenflächen dieser Prismen ätzte (siehe Fig. 6 und 7) wurde eine Laminarstruktur sichtbar, welche den Anschein gibt, als sei der Kristall in der [111]-Richtung aus Schichten aufgebaut, deren Dicke angenähert gleichmäßig ist und etwa 0,5 μ entspricht. Es ist bemerkenswert, daß die Dicke dieser Schichten in Übereinstimmung ist mit der Tiefe der „primitiven" Ätzfiguren, die früher[1]) an Bi-Kristallen parallel zu [111] beobachtet wurde, diese Beachtung kann somit als ein neuer und unabhängiger Beweis für die Annahme einer angenähert äquidistanten Unterteilung des Kristalles, d. h. einer Gruppenbildung angesehen werden[2]).

Fig. 5. Querschnitt durch die „amorphe" Schicht, untere Hälfte. (Vergrößerung 82fach linear).

Die Tatsache, daß die Festigkeit der oberen Schicht in Richtung senkrecht zur Kristallachse sehr klein ist, beweist, daß die Schicht nicht im eigentlichen Sinne einen Einkristall darstellt, sondern ein Konglomerat von gleichorientierten Kristallindividuen. Die Orientierung dieser Individuen steht durchaus im Einklang mit den Befunden von Kirchner und Prins (siehe oben) für extrem dünne Schichten.

Die wahrscheinlichste Erklärung für die Existenz der „amorphen" Unterlage, d. h. für die Tatsache, daß das Wachstum der großen Kristallprismen nicht direkt auf der Kondensatfläche beginnt, liegt in der Annahme einer bestimmten Temperatur — $T_c$ — die erforderlich ist, um einen makrokristallinen Aufbau aus der Dampfphase zu ermöglichen. Diese Temperatur

---

[1]) A. Goetz, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 99, 1930. — [2]) A. Goetz, ZS. f. Krist. (A) **89**, 310, 1934; Pap. Disc. Intern. Conf. Phys. London **62**, 1934. — Es ist unwahrscheinlich, daß diese Schichtung auf völlig regelmäßiger plastischer Deformation beruht, da die Spuren von (111) und nicht von den Zwillingsflächen (110) herrühren. Die Deutung im Sinne einer angenähert äquidistanten Gruppenbildung im Kristall wird keineswegs zugunsten einer „Sekundärstruktur" vorgenommen, da unsere Beobachtungen keinen Schluß auf die thermodynamische Stabilität dieser Konfiguration zulassen.

muß für Bi über der Temperatur der gekühlten Kondensatfläche liegen. Solange die letztere also ausreichend gekühlt ist ($T < T_c$), kann eine makrokristalline Struktur nicht auftreten, sobald aber durch Kondensation sich einerseits die Wärmeableitung nach dem Kühlwasser hin erniedrigt, die Wärmezufuhr aber dadurch erhöht, daß die Kondensationsfläche mehr

Fig. 6. Aufsicht auf geätzte Prismenflächen (Vergrößerung 1480fach linear) (3 mm apochrom. Imm.: blau Bel. n. A. 1. 42).

Fig. 7. Dasselbe wie Fig. 6.

Strahlung durch die steigende „Schwärzung" absorbiert, wird $T_c$ überschritten, und die makroskopische Kristallisation beginnt. Die Existenz einer solchen Größe $T_c$ wurde bereits durch eine Beobachtung von Kapitza[1]) angedeutet bei Versuchen, Einkristalle aus Bi-Dampf durch Kondensation an der Spaltfläche eines Bi-Einkristalles zu erzeugen. Diese Versuche waren nicht erfolgreich, wenn die Kondensatfläche nicht mindestens auf 180° C erhitzt worden war, und auch dann war das Ergebnis nicht ein zusammenhängender Einkristall, sondern ein Konglomerat von gleichorientierten Einzelkristallen[2]).

---

[1]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 428, 1928. — [2]) Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß $T_c$ *nicht* identisch ist mit der Temperatur, welche gemeinhin als Rekristallisationstemperatur bezeichnet wird. Letztere ist bei Bi zwar nicht eindeutig bestimmbar, liegt aber mit Sicherheit wesentlich höher als $T_c$, wahrscheinlich in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes.

In gleicher Weise wird diese Annahme durch die Beobachtung bestätigt, daß bei höheren Tiegeltemperaturen die „amorphe" Schicht dünner war (0,2 bis 0,1 mm) als bei den vorher beschriebenen Versuchen. In diesem Falle genügt bei sonst gleichen Kühlbedingungen bereits eine dünnere Kondensatschicht um $T_c$ (infolge der stärkeren Einstrahlung) zu überschreiten.

*3. Magnetische Eigenschaften von aus dem Kondensat hergestellten Einkristallen.* Um festzustellen, bis zu welchem Grade durch Destillation eine Reinigung des Metalls vorgenommen werden konnte, wurde das Kondensat von der Unterlage abgelöst, geätzt, dann unter Wasserstoff eingeschmolzen und hierauf nach früher beschriebenen Methoden[1]) in Einkristalle mit vorgegebener Richtung kristallisiert (Stabachse normal zu [111]). Diese Kristalle wurden dann nach der Guy-Methode[2]) auf das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilitäten normal ($\chi_\perp$) und parallel ($\chi_\parallel$) zu [111] untersucht und die Anisotropie $R = (\chi_\perp/\chi_\parallel)$ bestimmt.

Als Ausgangsmaterial wurde zuerst stark mit Pb verunreinigtes Material ($B_0'$), später sehr viel reineres Metall („H" und „F") (Merck) benutzt[3]).

In der Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte für die Anisotropie $R$ für die Zahl ($\nu$) der erfolgten Destillationen aufgeführt; $N$ ist die Atomkonzentration von Pb, die aus der früher bestimmten[4]) Funktion $R(N)$ ausgewertet wurde. Die Interpolation ist einfach, weil $R(N)$ für Zimmertemperatur in guter Annäherung exponentiell verläuft, nämlich:

$$R = R_0 + A \cdot N^\beta \quad \text{oder} \quad \lg (R - R_0) = a + \beta \cdot \lg N \ldots,$$

wo $R_0$ die Anisotropie unseres reinsten Materials ist ($R_0 = 1{,}406$)[5]) und $\beta$ eine (stark temperaturabhängige) Konstante ($\frac{1}{2} < \beta < 1$).

---

[1]) A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930. — [2]) A. B. Focke, Phys. Rev. **36**, 319, 1930. — [3]) Die bereits veröffentlichten (L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden, Nr. 207, 17, 1930) spektroskopischen Analysen der Metallsorten „H" und „F" ergaben für Pb für „H" nur Spuren, für „F" 0,009%. Die andere, wesentlich wirksame Verunreinigung — Te — war in beiden Sorten nicht nachweisbar. Die Analyse wurde außerdem auf folgende Metalle ausgedehnt: Cu, Ag, Tl, die zwar für „H" in geringen Mengen nachgewiesen werden konnten, die magnetischen Eigenschaften aber nicht wesentlich beeinflussen. — [4]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden, Nr. 207, 17, 1930. — [5]) Dieser Wert für $R_0$, der von uns (A. Goetz u. A. B. Focke, Phys. Rev. **45**, 170, 1924) für unser reinstes Bi bestimmt wurde, ist nicht in guter Übereinstimmung mit dem (noch unveröffentlichten) Wert — $R_0 = 1{,}39_3$ — den Shoenberg in Cambridge (England) an Hilger-Metall vor kurzem bestimmt hat, und den wir seiner liebenswürdigen brieflichen Mitteilung verdanken. Obgleich anzunehmen

Tabelle 1.

| $\nu$ | $R$ | $N$ % | | $R$ | | $R$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2,158 | 1,5 | $B_0'$ | 1,435 | H | 1,410/1 | F |
| 1 | 1,572 | 0,14 | | 1,430 | | 1,406/8 | |
| 2 | 1,516 | 0,07 | | — | | — | |
| 3 | 1,489 | 0,04 | | — | | — | |

In Fig. 8 ist $\lg (R - R_0)$ gegen $\lg N$ aufgetragen, die eingetragenen Punkte (●) sind Messungen an Einkristallen mit bekannter Pb-Verunreinigung, während die Punkte (○) die $R$-Werte der Kristalle mit steigendem Destillationsgrad angeben. Es zeigt sich, daß der Reinigungsgrad $P$ für verschiedene Destillationsstufen *nicht* konstant ist, wie vielleicht zu erwarten wäre. Ist $N_\nu$ die Pb-Konzentration bei der Destillationsstufe $\nu$, so müßte für konstantes $P$ auch $\lg N_\nu - \lg N_{\nu-1}$ konstant sein, d. h. die (○)-Punkte müßten in Fig. 8 gleichen Abstand haben. Tatsächlich nimmt $P$ aber mit $N$ ab. Dieser Befund könnte zwischen der Destillationsstufe 0 und 1 auf eine Verunreinigung mit sehr viel kleinerem Dampfdruck, wie Bi, d. h. z. B. Sn, zurückgeführt werden, trotzdem diese Verunreinigung in Bi nie gefunden wurde. —

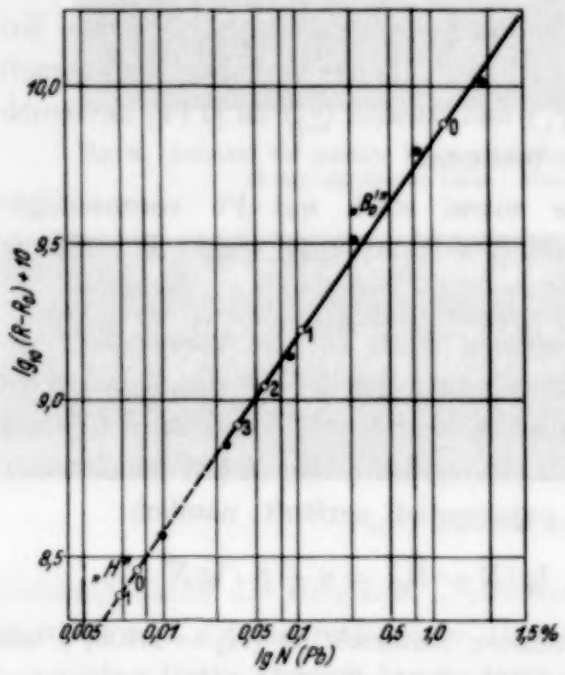



Fig. 8. $\lg (R - R_0) = f(\lg N)$: angenommen: $R_0 = 1{,}406$ für 22° C. Die $R$-Werte für bekannte Pb-Konzentration sind mit ● eingezeichnet, die $R$-Werte vor und nach wiederholter Destillation ($\nu = 0 - 3$ für „$B_0'$" und $\nu = 0 - 1$ für „H") mit ○.

Die Destillation von Bi „H" zeigt, wie klein $P$ bei geringen Konzentrationen wird, lediglich unser reinstes Material „F" zeigt eine Verbesserung.

---

ist, daß das Hilger-Metall noch reiner als unser reinstes Metall ist, so muß erwähnt werden, daß wir nicht imstande waren, durch wiederholte Destillation oder Kristallisation (für „F", „G" und „H") unseren $R_0$-Wert zu unterschreiten, daß auch die Übereinstimmung der beobachteten Punkte für die angenommene $R(N)$-Funktion nicht mehr gut genannt werden kann. Dagegen ist diese Abweichung der $R_0$-Werte für die $P$-Bestimmung ohne wesentlichen Einfluß.

Die Abnahme von $P$ mit $N$ führt zu dem Schluß, daß Destillation nicht geeignet ist, Bi zu reinigen und daß demnach Messungen, welche an destilliertem Bi vorgenommen wurden, sich deshalb nicht unbedingt auf sehr reines Material beziehen. Nur ganz reines Ausgangsmaterial kann durch Destillation verbessert und insbesondere von Gasen befreit werden; es ist aber wahrscheinlich, daß in allen Fällen die Kristallisationsmethode von Schubnikow und de Haas[1]), besonders am Vakuum, wegen ihres größeren Nutzeffektes der Destillation überlegen ist.

*Pasadena* (Kalifornien), California Institute of Technology.

---

[1]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 207, 17, 1930.

# Über das Absorptionsspektrum des Kupferhydrids.

Von **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1935.)

Neue Absorptionsversuche über CuH sind angestellt worden; es wird ein Bericht über die dabei gefundenen Banden gegeben. Die neuen Messungen der Bande bei $\lambda$ 2240 werden mit denjenigen von Stücklen verglichen. Besonders wird das Ausfallen eines $R$-Zweiges in Stücklens Messungen näher diskutiert.

Das Spektrum von CuH wurde erstmalig von Frl. Stücklen[1]) in Absorption erhalten. Sie benutzte dabei einen Unterwasserfunken zwischen Kupferelektroden. Mit Benutzung einer kondensierten Entladung trat unter ganz bestimmten elektrischen Anregungsbedingungen eine isolierte Bande bei $\lambda$ 2240 in Absorption auf. Es wurde von Stücklen angegeben, daß die Bande nur aus zwei Zweigen bestehe. Später wurden von Hulthén und Zumstein[2]) Absorptionsversuche über CuH angestellt, und zwar derart, daß sie Cu-Metall in einem von Wasserstoff durchströmten Kohlerohr bis 1700° C erhitzten. Hierbei traten dann außer der Bande bei $\lambda$ 2240 Å auch die früher in Emission bei $\lambda$ 200 Å beobachteten Banden hervor. Es wurde auch von Hulthén[3]) in der Bande 2240 noch ein dritter Zweig ($R$-Zweig) gefunden, wodurch die Bande einem $^1\Pi$—$^1\Sigma$-Übergang zugeschrieben werden konnte. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist unsere Kenntnis über diese 2240-Bande zu erweitern. Es wurden daher erneut Absorptionsversuche mit Hilfe eines vorher beschriebenen Vakuumofens[4]) vorgenommen. Das Cu-Metall wurde zuerst in eine kleine Patrone eingelegt. Die Patrone, die aus einem 15 cm langen Graphitrohr bestand, das an beiden Enden mit Blenden versehen war, wurde dann in die Mitte des Heizrohrs des Ofens eingebracht. Die Temperatur (mit optischem Pyrometer gemessen) war rund 1800° C, und die Wasserstoffüllung hatte einen Druck von etwa 400 mm Hg. Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe. Die Expositionen in einem großen Quarzspektrographen (Disp. bei $\lambda$ 2200 etwa 2,2 Å/mm) dauerten meistens 15 Minuten. Unter diesen Bedingungen traten folgende Banden in Absorption auf:

1. Die CuH-Bande bei $\lambda$ 4200 Å von Frerichs und Bengtsson.
2. Die CuH-Bande bei $\lambda$ 2240 Å von Stücklen.

---

[1]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925. — [2]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926. — [3]) E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25**, 751, 1929 (Fußnote). — [4]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **95**, 574, 1935.

3. In dem Wellenlängenbereich 2250 bis 2700 Å ein ausgedehntes Bandenspektrum, das keine einfache Serienstruktur aufweist. Eine spätere Untersuchung wird hoffentlich darüber Auskunft geben. Es ist von Interesse, hier zu bemerken, daß auch bei AgH ein Bandensystem mit einem sehr ähnlichen Aussehen nach derselben Methode wie bei CuH in Absorption auftritt. Die Banden liegen in AgH von $\lambda$ 2500 Å bis zum äußersten Ultraviolett.

4. Zuletzt gibt es auch zwei Gruppen von Bandenkanten bei $\lambda$ 2370, 2400, 2420 Å und $\lambda$ 2500, 2520, 2540 Å, die im Quarzspektrographen keine Rotationsstruktur zeigen.

Wir wollen jetzt einen Bericht über das Bandensystem bei $\lambda$ 2240 geben. In Fig. 1 ist ein Spektrogramm davon zu sehen. Es sind zwei Übergänge 0—0, $\nu_0 = 44651{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ und 1—1, $\nu_0 = 44588{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden, die je aus einem $R$-, $P$- und $Q$-Zweig bestehen. Die Banden haben einen ganz regelmäßigen Verlauf. Die $Q$-Zweige bilden stark ausgesprochene Kanten bei $\lambda$ 2239 und 2242 Å. Auch in den $R$-Zweigen kommen schwache Kantenbildungen vor. In der Figur ist die Serie der 0–0-Bande vollständig eingezeichnet, die Serien der 1—1-Bande sind nur durch die $R$- und $Q$-Kanten markiert. Die unbezeichneten Dublettkomponenten im $P$-Zweig gehören zu der 1—1-Bande. Mit Hilfe des theoretischen Ausdrucks über die Intensitätsverteilung in dem $Q$-Zweig eines $^1\Pi$—$^1\Sigma$-Überganges

$$I_Q = A \cdot (2J + 1) \cdot e^{-\frac{E_r}{k \cdot T}}$$

wurde mit Benutzung der Rotationskonstanten in der Tabelle 2 berechnet, daß die maximale Absorptionsstärke bei 1800° C an $J \sim 9$ eintreten muß, was auch in Übereinstimmung mit der Beobachtung ist. Der $Q$-Zweig ist dann in der

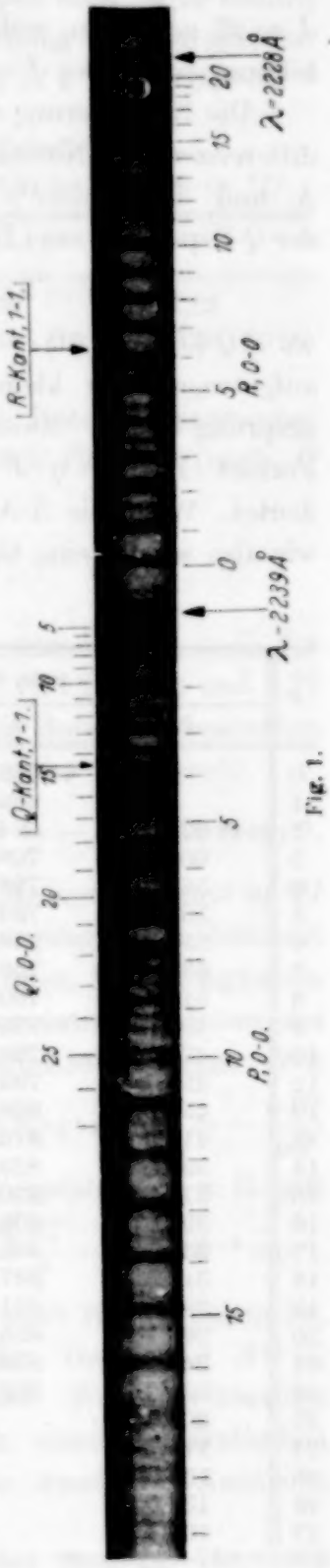



Fig. 1.

0—0-Bande bis $J = 27$ weiter zu verfolgen. Auch der $P$-Zweig ist bis $J = 27$ gemessen, während die Messungen des $R$-Zweiges infolge Kantenbildung schon bei $J = 22$ aufhören.

Die Numerierung der $R$- und $P$-Serien ist mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen des Normalzustandes, wie sie durch Präzisionsmessungen von A. und T. Heimer[1]) berechnet sind, vorgenommen. Die Einordnung der $Q$-Serie muß zwei Bedingungen erfüllen. Erstens müssen die Differenzen

$$\Delta Q(J) = 2\,\Delta B \cdot J - (4\,\Delta D - 2\,\Delta F) \cdot J^3 + 6\,\Delta F \cdot J^5,$$

wo $\Delta Q(J) = Q(J) - Q(J-1)$, $\Delta B = B' - B''$ usw. bedeuten, gegen $J$ aufgetragen, für kleine $J$-Werte, eine Gerade durch den Koordinatenursprung bilden. Zweitens soll auch die $\Lambda$-Aufspaltung in $^1\Pi$ durch die Formel $\Delta T_{dc} = q \cdot J \cdot (J+1)$ darstellbar sein, wo $q$ eine Konstante bedeutet. Wenn die $\Lambda$-Aufspaltung nach $J(J+1)$ aufgetragen wird, müssen wir also wieder eine Gerade durch den Ursprung erhalten. Mit der in der

Tabelle 1.

| $J$ | $\lambda$ 2239, 0—0 | | | $\lambda$ 2242, 1—1 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P$ | $R$ | $Q$ | $P$ | $R$ | $Q$ |
| 0 | | 41 666,2 | | | | |
| 1 | | 680,3 | | | | |
| 2 | 44 620,0 | 694,9 | | | | |
| 3 | 601,9 | 708,1 | 44 644,7 | | | |
| 4 | 585,9 | 721,8 | 644,7 | | 44 656.3 | 44 583,1 |
| 5 | 568,3 | 734,4 | 641,9 | 44 507,8 | 667,8 | 579,4 |
| 6 | 551,4 | 746,7 | 639,0 | 490,1 | 678,8 | 576,3 |
| 7 | 532,4 | 758,2 | 635,2 | 471.7 | 688,4 | 570,7 |
| 8 | 514,1 | 769,6 | 631,2 | 453,1 | 697,8 | 565,4 |
| 9 | 495,2 | 779,9 | 626.2 | 133,4 | 706,8 | 558,6 |
| 10 | 476,0 | 790,1 | 620,4 | 413,6 | 714,6 | 552,6 |
| 11 | 456,7 | 799,5 | 614,7 | 393,0 | 721,8 | 545,1 |
| 12 | 436,5 | 808,3 | 608,1 | 372,4 | 727,8 | 537,2 |
| 13 | 416,5 | 816,3 | 601,9 | 351,0 | | 526,7 |
| 14 | 395,5 | 823,8 | 593,7 | 329,1 | 738,2 | 517,7 |
| 15 | 374,8 | 830,3 | 585,9 | 306,7 | 742,0 | 507,8 |
| 16 | 354,0 | 836,9 | 576,3 | 284,0 | | 496,1 |
| 17 | 332,8 | 842,6 | 568,3 | 260,4 | | 484,4 |
| 18 | 311,6 | 847,4 | 558,6 | 236.8 | | 471,7 |
| 19 | 290,6 | 851,6 | 547,5 | 212,0 | | 456,7 |
| 20 | 268,1 | 855,4 | 537,2 | 186,8 | | 442,7 |
| 21 | 245,9 | 858,0 | 526,7 | 161,3 | | 427,3 |
| 22 | 224,2 | 860,3 | 514,4 | | | 411,3 |
| 23 | 201,3 | | 502,6 | | | |
| 24 | 178,7 | | 490,1 | | | |
| 25 | 155,5 | | 475,9 | | | |
| 26 | 132,5 | | 462,4 | | | |
| 27 | 108,4 | | 447,8 | | | |

[1]) A. u. T. Heimer, ZS. f. Phys. **84**, 222, 1933.

Tabelle 1 gegebenen Anordnung sind beide Bedingungen bis $J \sim 15$ erfüllt, für höhere $J$-Werte bemerkt man eine kleine Abweichung von der geraden Linie. Aus den Geraden wird für sowohl $v = 0$ als $v = 1$ $q = 0{,}047\ \mathrm{cm^{-1}}$ berechnet. Die $B$- und $D$-Werte n $^1\Pi$, die den Endzuständen der $R$- und $P$-Serien entsprechen (Termfolge $T_d$), sind mit gewöhnlichen graphischen Methoden berechnet (Tabelle 2). Die $B$- und $D$-Werte in $^1\Pi$, die der Termfolge $T_e$ angehören, können mit Hilfe der obigen Formendarstellung für $\Delta Q(J)$ auf die Rotationskonstanten des Normalzustandes zurückgeführt werden. Aus den Geraden (nach $J^2$ aufgetragen)

Tabelle 2.
Rotationskonstanten in $^1\Pi$.

| | $v = 0$ | $v = 1$ |
|---|---|---|
| $B_v$ | 7,59 | 7,29 |
| $D_v$ | $-5{,}10 \cdot 10^{-4}$ | $-5{,}78 \cdot 10^{-4}$ |

$$\frac{\Delta Q(J)}{J} = 2\,\Delta B - (4\,\Delta D - 2\,\Delta F) \cdot J^2 + \cdots$$

sind nämlich mit Hilfe der $B$-Werte 7,81 ($v = 0$) und 7,57 ($v = 1$) des Normalzustandes die entsprechenden $B$-Werte in $^1\Pi$ 7,54 ($v = 0$) und 7,22 ($v = 1$) berechnet worden. In der Tabelle 2 sind nur die Rotationskonstanten der Termfolge $T_d$ eingeführt. Hieraus wird dann weiter berechnet:

$$B_e = 7{,}74,\ \alpha = 0{,}30 \quad \text{und} \quad D_e = -4{,}76 \cdot 10^{-4},\ \beta = -0{,}68 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}.$$

Es ist schwer, den weiteren Verlauf der Kernschwingungsterme in $^1\Pi$ zu bestimmen, weil nur die zwei ersten Kernschwingungsstufen bekannt sind. Hieraus wird jedoch $\Delta G(\frac{1}{2}) = 1803\ \mathrm{cm^{-1}}$ berechnet. Von Bengtsson und Hulthén[1]) wurde angenommen, daß die Dissoziationsprodukte des $^1\Pi$-Termes ein normales H-Atom und ein $^2P$—Cu-Atom waren. Wir können diese Zuordnung mit Hilfe der Relation von Kratzer $D_e = -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ prüfen. Diese Beziehung hat ja eine weite Anwendungsfähigkeit, z. B. gilt im Grundzustande des CuH $D_e = 5{,}1 \cdot 10^{-4}$ und $-\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} = 5{,}3 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}$. Unter der Voraussetzung, daß dieselbe Beziehung auch für $^1\Pi$ gültig ist, wird hier $\omega_e \sim 1974\ \mathrm{cm^{-1}}$ abgeschätzt. Aus der Bedingung $\Delta G(\frac{1}{2}) = \omega_e - 2 x_e \omega_e$ wird dann $\chi_e \omega_e \sim 85\ \mathrm{cm^{-1}}$ berechnet. Wenn wir überdies annehmen, daß die Kernschwingungsfolge durch einen quadratischen Ansatz darstellbar ist, wird die Dissoziationsenergie durch den Ausdruck

[1]) E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25**, 751, 1929 (Fußnote).

$\omega_e^2/4\,\chi_e\omega_e$ berechnet. In dieser Weise wird die Dissoziationsenergie des $^1\Pi$-Terms zu 11400 $cm^{-1}$ abgeschätzt. Andererseits wird aus der obigen Zuordnung der Dissoziationsprodukte ein Dissoziationswert von rund 12000 $cm^{-1}$ erhalten, was folglich diese Annahme sehr plausibel macht.

Es ist sehr erstaunlich, daß in der Arbeit von Stücklen der dritte Zweig, d. h. der kurzwellige *R*-Zweig, ganz fehlt. Wenn wir annehmen, daß die Bande von Stücklen wirklich dieselbe ist wie die unserige, so steht das Ausfallen eines ganzen *R*-Zweiges in Widerspruch mit den Identitätsgesetzen der Bandenspektra. Wir müssen daher die Ursache in den experimentellen Anordnungen suchen, und wollen dabei heranziehen, daß das Kontinuum des Unterwasserfunkens durch Absorption in dem umgebenden Wasser dem Kontinuum des Wasserstoffspektrums bei $\lambda$ 2200 Å sehr unterlegen ist. Es kann also sein, daß das Unterwasserkontinuum nicht ausreicht, um den kurzwelligen *R*-Zweig zu absorbieren.

Andererseits wäre es auch möglich, daß die Stücklen-Bande einem ganz anderen Spektrum entspricht, das aber nur zufälligerweise in demselben Spektralgebiet, wie die hier beschriebene Bande auftritt. Es ist auch hier hervorzuheben, daß die Übereinstimmung der einzelnen Linien zwischen Stücklens und unseren Messungen sehr schlecht ist, im allgemeinen sind die Abweichungen vielmal größer als die Meßgenauigkeit, die hier etwa $\pm$ 0,3 $cm^{-1}$ beträgt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. E. Hulthén für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge herzlich danken.

*Stockholm*, Physikalisches Institut der Universität, September 1935.

# Die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen. II [1].

Von **J. A. M. van Liempt** und **J. A. de Vriend** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1935.)

Ausdehnung früherer Messungen an Monelmetall bei Strömen bis zum 20fachen des Grenzstromes, wobei die Formel von G. J. Meyer wieder bestätigt wurde. Bestimmung der Strom-Zeit-Diagramme verschiedener Haussicherungen. Auch hier gilt die Formel $I^2t$ = konstant, während der Wert der Konstante im voraus berechnet werden kann.

In einer früheren Veröffentlichung haben wir bei Kurzschlußströmen, die das Zehnfache des Grenzstromes betragen, die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen von verschiedenen Materialien gemessen und dabei die von G. J. Meyer abgeleitete Formel bestätigt gefunden. Uns interessierte jetzt die Ausdehnung dieser Messungen an einem Material (Monel) auch für viel größere Stromstärken; weiter wurde die Schmelzzeit mehrerer Haussicherungen bei verschiedenen Kurzschlußströmen gemessen.

Die Meßmethode ist im wesentlichen dieselbe, die wir bei unseren früheren Messungen angewendet haben. Jedoch haben wir wegen der zu erwartenden kleineren Zeiten jetzt nicht mit Wechselstrom, sondern mit Gleichstrom gearbeitet, so daß Unabhängigkeit vom Augenblick des Einschaltens erreicht und rechnerische Schwierigkeiten vermieden wurden. Durch die Fortschritte der Technik der Kathodenstrahlröhren war es uns jetzt möglich, eine Hochvakuum-Kathodenstrahlröhre zu benutzen, wobei, wie bekannt, keine Nullpunktsanomalien auftreten und die Schaltung viel einfacher ausfällt. Die Ablenkung des Elektronenflecks auf dem Schirm dieser Röhre ist, wie wir experimentell mit einem Kathetometer auf 0,2 mm genau nachgeprüft haben, der Plattenspannung ohne weitere Bedingungen streng proportional.

Wir haben für unsere Messungen induktionsfreie Konstantan-Widerstände benutzt.

Für die Eichung zur Bestimmung der Beziehung zwischen Stromstärke und Abweichung des Elektronenflecks wurde bei jeder Messung die Stromstärke aus einer gesonderten Widerstands- und Spannungsmessung bestimmt, wodurch übermäßige Erwärmung der Widerstände und unnötige Belastung des Gleichstromnetzes mit hohen Strömen vermieden wurde.

---

[1]) Eine Erweiterung unserer früheren Veröffentlichung: „Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen", ZS. f. Phys. **93**, 100, 1934.

Übrigens stimmt die jetzige Ausführung der Messungen genau mit der früheren überein. Die Zeitmarkierung erfolgte wieder mit einer Neonlampe bei 50 Hz Wechselstrom. In Fig. 1 findet man unsere jetzige Schaltungsanlage zur Messung von Zeit und Stromstärke.

Oben und rechts unten in der Figur sieht man die Hochvakuum-Kathodenstrahlröhre mit Netzanschlußgerät. Links unten findet man

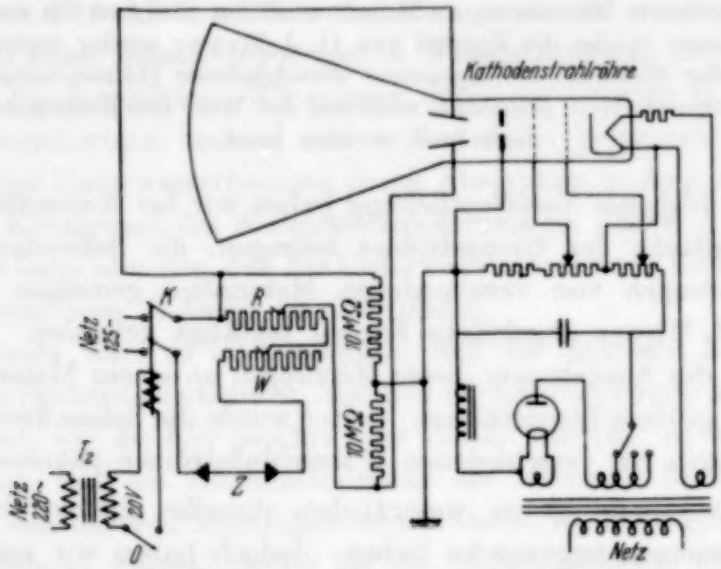



Fig. 1. Schaltungsanlage zur Messung von Zeit und Stromstärke.

die eigentliche Meßanordnung. Der Schalter $K$ ist wieder das von uns umgebaute Klöckner-Relais mit Betätigungstransformator $T_2$. $O$ ist die Kontakteinrichtung der Oszillographenkamera, $Z$ der zu untersuchende Sicherungsdraht oder die Haussicherung, $R$ ein potentiometrisch zu den Ablenkplatten abgezweigter Widerstand und $W$ ein Schiebewiderstand zum Einstellen des Stromes. Wie man sieht, sind die Ablenkplatten der Kathodenstrahlröhre je über einen Widerstand von 10 M$\Omega$ geerdet. Sie können also nie ein statisches Potential gegen die ebenfalls geerdete Anode bekommen.

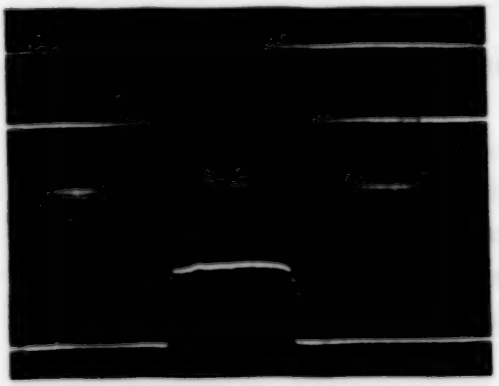



Fig. 2. Beispiel der erzielten Oszillogramme.

Ein Beispiel der erzielten Oszillogramme gibt Fig. 2; der obere Teil ist die Eichung, welche bei 60 Amp. vorgenommen wurde, der untere Teil ist die eigentliche Messung, wobei die Durchmessung des Oszillogramms eine Strom-

stärke von 62 Amp. und eine Zeit von 0,0081 sec auswies. Die Ermittlung von Zeit und Stromstärke aus den Oszillogrammen erfolgte in einem Vergrößerungsapparat mit einer dreifachen linearen Vergrößerung.

*A. Messungen an Moneldraht.* Die beiden Moneldrähte waren 198 und 160 μ stark. Der Draht von 198 μ wurde zwischen den Messingbacken $Z$ über 7,5 cm frei in der Luft ausgespannt, für höhere Stromstärken war der Widerstand eines 7,5 cm langen Drahtes zu hoch und es wurde die Länge auf 2 cm reduziert. Aus unseren früheren Messungen wissen wir, daß bei dieser Länge bei dünnen Sicherungen noch keine Abweichungen durch Wärmeverlust an den Enden auftreten. Bei dieser Länge und in der freien Luft findet aber nach dem Durchschmelzen Bogenbildung statt; um dies zu vermeiden, haben wir den Draht in feinen trockenen Sand gelegt. Der Moneldraht von 160 μ Dicke ist immer bei 2 cm Länge und in Sand gemessen. Für die adiabatische Erwärmung der Sicherung ist es gleichgültig, ob der Draht in der freien Luft ausgespannt oder im Sand eingebettet ist, wie wir durch besondere Messungen bestätigen könnten.

Die Resultate sind:

Tabelle 1.

| $I$ in Amp. | $t$ in Sek. | $C \times 10^{-6}$ | $I$ in Amp. | $t$ in Sek. | $C \times 10^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Moneldraht von 198 μ (Grenzstrom = 3,8 Amp.). | | | | | |
| 17 | 0,0448 | 137 | 45 | 0,0064 | 137 |
| 27 | 0,0176 | 136 | 46 | 0,0065 | 145 |
| 32 | 0,0106 | 115 | 48 | 0,0063 | 153 |
| 38 | 0,0096 | 146 | 49 | 0,0054 | 137 |
| 40 | 0,0071 | 120 | 53 | 0,0047 | 139 |
| 41 | 0,0073 | 130 | 68 | 0,0029 | 142 |
| 42 | 0,0064 | 119 | 69 | 0,0023 | 116 |
| 45 | 0,0065 | 139 | 70 | 0,0032 | 166 |
| Moneldraht von 160 μ (Grenzstrom = 2,8 Amp.). | | | | | |
| 20 | 0,0144 | 143 | 48 | 0,0031 | 177 |
| 28 | 0,0067 | 130 | 52 | 0,0020 | 134 |
| 38 | 0,0040 | 143 | 58 | 0,0020 | 167 |
| 41 | 0,0027 | 113 | 60 | 0,0018 | 161 |

Hieraus berechnet man für den Mittelwert und den mittleren Fehler von $C$

$$C = (139 \pm 4) \cdot 10^6$$

in guter Übereinstimmung mit unserem früheren Resultat von

$$C = (150 \pm 8) \cdot 10^6.$$

Man sieht, daß auch für höhere Stromstärken das Durchschmelzen von dünnem Moneldraht gemäß der Meyerschen Formel stattfindet.

*B. Messungen an Haussicherungen.* Es wurden gemessen die AEG.- (Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft-) und S. S.- (Siemens-Schuckert-) 4-, 6-, 10-, 15-, 20- und 25-diazed-Patronen und die Gardy-4- und 2-Amp.-Sicherungen[1]).

Die D-(diazed)-Patronen haben zwei oder mehr in Sand gelagerte parallele Drähte. Ein Draht aus Widerstandsmaterial und von relativ hohem Widerstand hat den Zweck, das farbige Kennzeichen festzuhalten. Der andere Draht besteht aus Silber oder Kupfer und ist der eigentliche Schmelzdraht; auch findet man wohl mehrere gleiche Drähte parallel. Die Gardy-Sicherungen haben nur einen in Sand gelagerten Silberdraht.

Aus der Dickenmessung und mit Hilfe des früher gemessenen $C$-Wertes von Silber und Kupfer und mit Berücksichtigung der Stromverteilung über beide Drähte beim Schmelzpunkt des Silber- oder Kupferdrahtes berechnet man annähernd für $I^2t$ der D-Patronen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| AEG. D 25 | $I^2t = 735$ | S. S. D 25 | $I^2t = 945$ |
| AEG. D 20 | $I^2t = 365$ | S. S. D 20 | $I^2t = 535$ |
| AEG. D 15 | $I^2t = 250$ | S. S. D 15 | $I^2t = 195$ |
| AEG. D 10 | $I^2t = 100$ | S. S. D 10 | $I^2t = 135$ |
| AEG. D 6 | $I^2t = 50$ | S. S. D 6 | $I^2t = 20$ |
| AEG. D 4 | $I^2t = 6$ | S. S. D 4 | $I^2t = 7$ |

Die Patronen wurden in der zugehörigen D-Fassung gemessen. Wenn aus den Oszillogrammen Bogenbildung nach dem Durchschmelzen erkennbar war, ist die Zeit des Bogens nicht als Schmelzzeit mitgerechnet.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die letzten Ziffern der berechneten und gemessenen Mittelwerte für $I^2t$ sind auf fünf abgerundet. Die berechneten und gemessenen Werte sind miteinander in guter Übereinstimmung, man kann also die Schmelzzeit dieser Sicherungen auch annähernd berechnen. Die D-Patronen folgen der Formel $I^2t = \text{const.}$

Die Gardy-Sicherungen haben nur einen von Sand umgebenen Silberdraht, so daß wir nur dessen Dicke zu messen brauchen, um aus unseren früheren Messungen an Silberdraht $I^2t$ dieser Sicherungen mit der Formel $I^2t = Cq^2$ berechnen zu können. Wir berechneten für die Gardy-4-A-Sicherung $I^2t = 15$ und für die Gardy-2-A-Sicherung $I^2t = 2{,}5$.

[1]) In Belgien viel benutzte Haussicherungen.

Tabelle 2.

| Amp. | Sek. | $I^2 t$ | Amp. | Sek. | $I^2 t$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | AEG. D 25 | | | S.S. D 25 | |
| 131 | 0,0393 | 675 | 159 | 0,0401 | 1080 |
| 163 | 0,0257 | 683 | 173 | 0,0280 | 840 |
| 184 | 0,0186 | 637 | 206 | 0,0201 | 855 |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 665 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 925 | |
| | AEG. D 20 | | | S.S. D 20 | |
| 103 | 0,0350 | 372 | 112 | 0,0420 | 520 |
| 126 | 0,0240 | 381 | 153 | 0,0222 | 520 |
| 135 | 0,0182 | 331 | 165 | 0,0162 | 441 |
| 151 | 0,0142 | 324 | 179 | 0,0119 | 382 |
| 166 | 0,0112 | 309 | 202 | 0,0072 | 294 |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 345 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 430 | |
| | AEG. D 15 | | | S.S. D 15 | |
| 105 | 0,0242 | 266 | 86 | 0,0270 | 164 |
| 120 | 0,0181 | 261 | 121 | 0,0150 | 148 |
| 138 | 0,0145 | 276 | 142 | 0,0102 | 205 |
| 144 | 0,0096 | 200 | 160 | 0,0072 | 184 |
| 156 | 0,0086 | 210 | 167 | 0,0068 | 190 |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 245 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 180 | |
| | AEG. D 10 | | | S.S. D 10 | |
| 75 | 0,0185 | 104 | 74 | 0,0250 | 137 |
| 88 | 0,0112 | 87 | 91 | 0,0136 | 112 |
| 107 | 0,0080 | 92 | 111 | 0,0098 | 121 |
| 113 | 0,0043 | 55 | 125 | 0,0061 | 96 |
| 128 | 0,0053 | 87 | 129 | 0,0064 | 106 |
| 129 | 0,0048 | 80 | 129 | 0,0048 | 80 |
| 141 | 0,0036 | 72 | 138 | 0,0062 | 118 |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 85 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 110 | |
| | AEG. D 6 | | | S.S. D 6 | |
| 46 | 0,0290 | 61 | 47 | 0,0119 | 26 |
| 52 | 0,0205 | 55 | 53 | 0,0085 | 24 |
| 66 | 0,0101 | 44 | 62 | 0,0058 | 22 |
| 74 | 0,0085 | 17 | 71 | 0,0059 | 30 |
| 85 | 0,0070 | 51 | 88 | 0,0036 | 28 |
| 96 | 0,0054 | 50 | 105 | 0,0025 | 28 |
| 112 | 0,0043 | 54 | | | |
| 145 | 0,0030 | 63 | | | |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 55 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 25 | |
| | AEG. D 4 | | | S.S. D 4 | |
| 22 | 0,0165 | 8,0 | 21 | 0,0114 | 5,0 |
| 32 | 0,0071 | 7,3 | 39 | 0,0048 | 7,3 |
| 37 | 0,0057 | 7,8 | 43 | 0,0037 | 6,8 |
| 43 | 0,0049 | 9,1 | 52 | 0,0030 | 8,1 |
| 47 | 0,0027 | 6,0 | 58 | 0,0030 | 10,1 |
| 54 | 0,0028 | 8,2 | | | |
| 64 | 0,0019 | 7,8 | | | |
| 79 | 0,0017 | 10,6 | | | |
| | Mittelwert $I^2 t$ = 8,0 | | | Mittelwert $I^2 t$ = 7,5 | |

Die Messungen gaben:

Tabelle 3. Gardy-Sicherungen.

| 4 A | | | 2 A | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Amp. | Sek. | $I^2t$ | Amp. | Sek. | $I^2t$ |
| 28 | 0,0197 | 15 | 20 | 0,0062 | 2,5 |
| 41 | 0,0085 | 14 | 26 | 0,0036 | 2,4 |
| 53 | 0,0066 | 19 | 28 | 0,0029 | 2,3 |
| 64 | 0,0039 | 16 | 34 | 0,0014 | 1,6 |
| | | | 40 | 0,0012 | 1,9 |
| | Mittelwert $I^2t = 15$ | | | Mittelwert $I^2t = 2{,}0$ | |

Die Berechnung von $I^2t$ gibt auch hier einen Wert, der dem gemessenen Wert nahekommt.

In Fig. 3 sind die Meßresultate in einem Diagramm mit logarithmisch geteilten Koordinaten dargestellt. Die einzelnen Messungen sind hier der Deutlichkeit halber weggelassen, nur der Mittelwert der Funktion $I^2t = \text{const}$

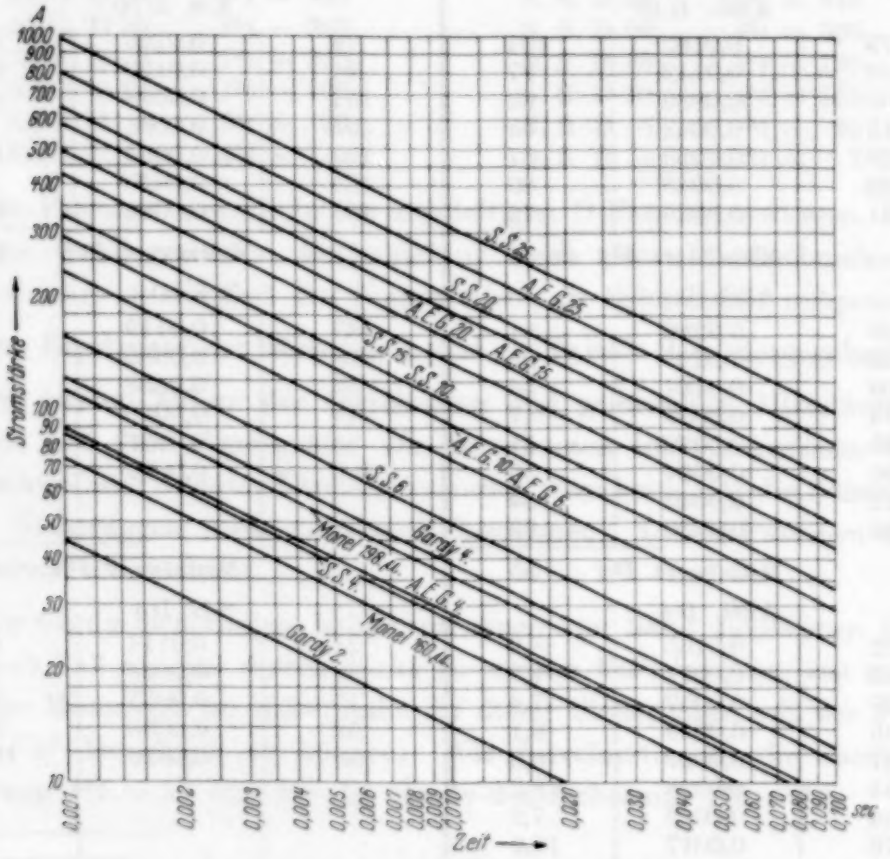



Fig. 3. Schmelzzeit als Funktion der Kurzschlußstromstärke.

ist, aus den Messungen berechnet, wiedergegeben. Diese idealisierten Kurven sind alle gerade Linien mit einem Richtungskoeffizient von $-\frac{1}{2}$ mit der Abszissenachse ($t$-Achse). Sie können einander nie schneiden, d. h. wenn die Schmelzzeiten zweier Sicherungen um z. B. 20% verschieden sind, bleibt dies unabhängig vom Kurzschlußstrom gültig.

Für größere Zeiten, oberhalb rund 0,1 sec und relativ kleinere Kurzschlußströme ist die Meyersche Formel nicht mehr gültig, weil die dünneren Sicherungen bei diesen größeren Zeiten sich nicht mehr adiabatisch erwärmen und eine Wärmeabgabe des Schmelzdrahtes an die Umgebung stattfindet. Bei den in Sand gelagerten Drähten der Patronensicherungen ist diese Wärmeabgabe viel größer als bei dem in der Luft ausgespannten Moneldraht. Der Moneldraht von 198 μ hat in freier Luft einen Grenzstrom von ungefähr 3,8 A, also unterhalb dem Nennstrom der AEG.- und S.S.-D-4-Patronen, und doch schmelzen diese Patronen beim Kurzschluß schneller als der Moneldraht.

*C. Einfluß eines dauernd durchgehenden Stromes auf die Schmelzzeit bei Kurzschluß.* Die obigen Messungen gelten nur für Sicherungen, welche vor dem Auftritt des Kurzschlusses unbelastet und kalt waren. Um den Einfluß von der Erwärmung durch Stromdurchgang zu untersuchen, haben wir die AEG.- und S.S.-D-6-Patronen auch gemessen, nachdem wir sie während einer halben Stunde mit 6 A belastet hatten. Wir fanden:

Tabelle 4.

| AEG. D 6 | | | S. S. D 6 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Amp. | Sek. | $I^2 t$ | Amp. | Sek. | $I^2 t$ |
| 66 | 0,0072 | 31 | 57 | 0,0033 | 10 |
| 70 | 0,0066 | 32 | 64 | 0,0024 | 10 |
| 86 | 0,0046 | 34 | 74 | 0,0018 | 10 |
| 96 | 0,0035 | 32 | 75 | 0,0022 | 12 |
| | Mittelwert $I^2 t$ = | 30 | | Mittelwert $I^2 t$ = | 10 |
| | $I^2 t$ unbelastet | 55 | | $I^2 t$ unbelastet | 25 |

In diesem Falle betragen die Werte von $I^2t$ der AEG.- und der S.S.-D-6-Patronen bzw. 55 und 40% des $I^2t$-Wertes der unbelasteten Sicherungen. Die Schmelzzeiten bei festem Kurzschlußstrom erniedrigen sich also um denselben Betrag; im großen ganzen kann man sagen, daß die Schmelzzeit der maximal belasteten 6-A-Patronen nur die Hälfte der Schmelzzeit der unbelasteten 6-A-Patronen ist.

*Zusammenfassung.*

1. Frühere Messungen an dünnen Schmelzsicherungen zur Prüfung der Meyerschen Formel wurden für Monelmetall bis zum 20fachen des Grenzstromes ausgedehnt, wobei die Meyersche Formel wieder bestätigt gefunden wurde.

2. Für Haussicherungen (2 bis 25 A Nennstrom) gilt die gekürzte Meyersche Formel $I^2t = \text{const}$; der Wert der Konstante ist im voraus annähernd berechenbar.

3. 6 Amp.-Haussicherungen, welche bis 6 Amp. (also maximal) belastet werden, ergeben eine Schmelzzeit, welche rund die Hälfte der Schmelzzeit der unbelasteten Sicherungen ist.

*Eindhoven* (Holland), Phys.-Chem. Lab. der N. V. Philips Glühlampenfabriken.

# Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern.

## III. Zur Spannungsoptischen Analyse der elastischen Schwingungen.

Von **E. Hiedemann** und **K. H. Hoesch** in Köln.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935.)

Eine schon früher[1]) mitgeteilte Methode zur Beobachtung von Schnitten durch das Streuvermögen eines schwingenden Glasblocks und zur spannungsoptischen Analyse hochfrequenter elastischer Wellen wird in einer vereinfachten Form angewendet und mit Photogrammen belegt. Diese Bilder, sowie die Beugungserscheinungen an ihnen zeigen eine deutliche Verschiedenheit der Wirkung von longitudinalen und transversalen Wellen.

Vor einigen Monaten berichteten wir über die Möglichkeit, longitudinale und transversale Wellen in einem schwingenden Glasblock getrennt sichtbar zu machen[1]). Die von uns mehrfach beschriebene[2]) Anordnung zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen wurde zu diesem Zweck durch zwei gekreuzte Nicols ergänzt, zwischen denen der schwingende Glasblock angeordnet war. Je nach der Lage der Polarisationsebene des in den Glasblock eintretenden Lichtes kann man die Longitudinal- oder die Transversalwellen beobachten. Da die Verwendung von gekreuzten Nicols eine Art von Dunkelfeldbeleuchtung darstellt, kann man durch optische Einstellung auf eine Ebene im schwingenden Glasblock einen Schnitt durch das Streuvermögen des schwingenden Glasblocks erhalten. Wir teilten damals bereits mit, daß wir nicht nur solche Schnitte durch das Streuvermögen erhalten konnten, die den schönen Aufnahmen von Schaefer-Bergmann[3]) ähnelten, sondern auch solche, die ein einfaches Flächengitter darstellten. Selbstverständlich war das Aussehen des beobachteten Gitters abhängig von der Lage der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes. Daß durch Änderung der Lage dieser Polarisationsebene eine Zerlegung des recht unübersichtlichen Schnittes durch das Streuvermögen in einen Anteil der longitudinalen und der transversalen Wellen prinzipiell möglich ist, war in der Erklärung der Abhängigkeit der optischen Erscheinungen von der Lage der Polarisationsebene, welche von uns[4]) gegeben worden war, zwar bereits implizite enthalten; jedoch scheint ein ausdrücklicher Hinweis auf diese Möglichkeit

---

[1]) E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, ZS. f. Phys. **96**, 268, 1935; Naturwissensch. **23**, 577, 1935. — [2]) E. Hiedemann, Ergeb. d. exakt. Naturwissensch. **14**, 201, 1935. — [3]) Cl. Schaefer u. L. Bergmann, Berl. Ber. 1935, S. 222, Nr. 14. — [4]) E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **96**, 273, 1935; Nature (London) **136**, 337, 1935; E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, Naturwiss. **23**, 705, 1935. — Über die hier mitgeteilten Ergebnisse und die Folgerungen aus ihnen wurde bereits eingehend in einem Experimentalvortrag des einen von uns (E. Hiedemann) über Ultraschall im „Haus der Technik" in Essen am 13. November 1935 berichtet.

angebracht, besonders weil die verschiedene Wirkung von longitudinalen und transversalen Wellen nicht uninteressant ist[1]).

Es sei daher ganz kurz über einige vorläufige, orientierende Ergebnisse berichtet, die wir mit unserer Methode erzielt haben. Die experimentelle Anordnung haben wir noch weiter vereinfacht. Eine Punktlichtlampe steht im Brennpunkt eines Kondensors. Das parallele Strahlenbündel tritt in das System der gekreuzten Nicols ein, zwischen welchen sich der schwingende Glasblock befindet, der nur durch einen einzigen aufgelegten Piezoquarz

Fig. 1a.

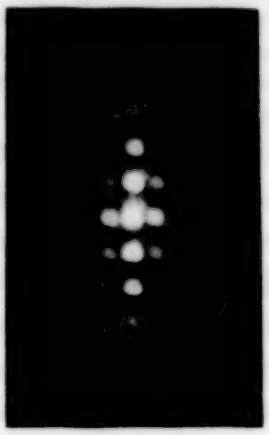


Fig. 1b.

zu hochfrequenten Schwingungen erregt wird. Eine photographische Kamera wird auf eine Ebene im Glasblock scharf eingestellt. Bei spannungsfreien Gläsern ist dann die Mattscheibe des Apparates dunkel. Sind Spannungen vorhanden, so zeigen sich diese in bekannter Weise durch Aufhellung einzelner Teile des Bildes. Bei Erregung des Glasblocks erhält man je nach der Lage der Einstellebene verschiedene Bilder. Liegt die Polarisationsebene unter einem Winkel von $45^0$ zur Wellenfront der primär erregten longitudinalen Ultraschallwelle, so ist die Aufhellung ganz überwiegend dem longitudinalen Anteil zuzuordnen. Demgemäß erhält man auch ein einfaches Kreuzgitter, welches in der primär erregten Richtung am besten ausgebildet ist, wie man aus Fig. 1a erkennen kann. Leider hatten wir bei diesen vorläufigen Untersuchungen noch keine ganz spannungsfreien Glasblöcke zur Verfügung, so daß alle hier mitgeteilten Bilder noch sehr verbesserungsbedürftig sind. Nach dem Vorgang von Schaefer und Bergmann (l. c.) benutzten wir die Aufnahmen als Beugungsgitter und erhielten Fig. 1b, aus der man noch deutlicher erkennen kann, daß die zur Erregungsrichtung senkrechte Kopplungswelle erheblich weniger intensiv ist als die Welle in der Erregungsrichtung.

[1]) Eine einwandfreie spannungsoptische Trennung der longitudinalen und transversalen Anteile ist natürlich nur dann möglich, wenn man die Bedingungen so wählt, daß man im wesentlichen nur elastische Wellen in zueinander senkrechten Fortpflanzungsrichtungen beobachtet.

Aus der Verschiedenheit der Beugungswinkel wollen wir noch keine endgültigen Schlüsse ziehen. Es sei aber bereits darauf hingewiesen, daß sich aus dem Verhältnis der Beugungswinkel innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit gemäß den früheren Annahmen die Poissonsche Konstante

Fig. 2a.

Fig. 2b.

berechnen läßt. Damit liegt die Vermutung nahe, daß die transversalen Wellen eine longitudinale Komponente haben, also im strengen Sinne Biegungswellen sind[1]). Die Genauigkeit, mit welcher die Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von transversalen Wellen im allseitig unendlich ausgedehnten Medium zu gelten scheint, wäre dann ein Beweis dafür, daß bei diesen Harmonischen die Biegewellen diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit bereits mit großer Annäherung erreicht haben.

Fig. 2a und 2b zeigen das Aussehen der Bilder bei überwiegendem Einfluß der Transversalwelle. Von einem einfachen Kreuzgitter kann hier nicht mehr die Rede sein, wie beide Aufnahmen beweisen. Gemäß unseren

[1]) Bei der Korrektur: Der longitudinale Anteil der Biegewellen würde dann die Ursache für diejenigen Beugungserscheinungen sein, welche Schaefer-Bergmann in ihren Figuren den Transversalwellen zuordnen. Nach der Fues-Ludloffschen Theorie wären diese Beugungserscheinungen dann ohne weiteres verständlich, während sonst die Theorie auf Schwierigkeiten stößt, da nach ihren Grundannahmen nur solche elastische Wellen einen Beitrag zum Interferenzbild liefern sollen, welche eine longitudinale Schwingungskomponente haben. Die Annahme reiner Transversalwellen würde deshalb eine Korrektur der Theorie erfordern. Wir haben es aus diesem Grunde für sehr zweifelhaft gehalten, daß es sich bei den fraglichen Beugungserscheinungen um Beugungen an transversalen Wellen handelt, wollten aber bisher unsere Zweifel nicht ohne weitere Hinweise aussprechen. Die jetzt vorliegenden Resultate sehen wir zwar als vorläufige an; jedoch glauben wir aus ihnen die Berechtigung entnehmen zu dürfen, unsere Vermutungen mit allen Vorbehalten zu äußern. Wenn sich unsere Vermutung im Verlaufe unserer Untersuchung ganz eindeutig beweisen lassen sollte, dann würden Schaefer und Bergmann zuerst die Beugungserscheinungen am longitudinalen Anteil der hochfrequenten Biegewellen nachgewiesen haben, wir dagegen diejenigen am transversalen Anteil. Auf diese Zusammenhänge wird demnächst in den „Naturwissenschaften" in einer Erwiderung auf eine soeben in derselben Zeitschrift — **23**, 799, 1935 — veröffentlichte Bemerkung der Herren Schaefer und Bergmann näher eingegangen werden.

Ergebnissen über die Beugung von Licht an Schubwellen[1]) ist hierbei die erste Ordnung sehr stark ausgeprägt, doch sind außerdem noch Erscheinungen abgebildet, die durch die mangelnde Spannungsfreiheit des Glasblocks bedingt sind, sowie noch nicht ganz aufgeklärte Beugungsbilder. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei einer Einstellung auf Schub-

Fig. 3a.

Fig. 3b.

wellen (bzw. den transversalen Anteil von Biegewellen) sofort auch die longitudinalen Wellen stark in Erscheinung treten, wenn sich der Glasblock erwärmt. Bei den Untersuchungen auf Schubwellen ist natürlich die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes parallel oder senkrecht zur Richtung der Wellenfront der primär erregten Ultraschallwelle.

Stellt man die Polarisationsebene zwischen die beiden Grenzlagen ein, also z. B. auf etwa 22,5°, so wird man Gitter- und Beugungsbilder erwarten müssen, zu denen sowohl die longitudinalen wie die transversalen Komponenten beitragen. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Wirkung der longitudinalen Komponenten stärker sein wird als diejenige der transversalen; man wird also Bilder mit starkem Kreuzgittereinfluß erwarten. Dieser Vermutung entsprechen durchaus die Aufnahmen der Fig. 3a und 3b.

Es sei nochmals betont, daß die jetzt mitgeteilten Aufnahmen durchaus vorläufige sind, die sich ganz wesentlich verbessern lassen. Es war jetzt nur beabsichtigt, die in den früheren Arbeiten implizite enthaltene Möglichkeit der spannungsoptischen Analyse hochfrequenter elastischer Wellen ganz klar auszusprechen.

Bei der Ausführung dieser Versuche benutzten wir Apparaturen, die wir zum Teil der Deutschen Forschungsgemeinschaft, zum Teil der Helmholtz-Gesellschaft und der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln verdanken.

*Köln*, Abteilung für Elektrolytforschung an der Universität, Okt. 1935.

[1]) E. Hiedemann u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **23**, 705, 1935.

# Zur Theorie des Wasserstoffatoms[1]).

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 5. August 1935.)

Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom im Impulsraum erweist sich als identisch mit der Integralgleichung für die Kugelfunktionen der vierdimensionalen Potentialtheorie. Die Transformationsgruppe der Wasserstoffgleichung ist also die *vierdimensionale* Drehgruppe; dadurch wird die Entartung der Wasserstoffniveaus in bezug auf die Azimutalquantenzahl $l$ erklärt. Die aus der potentialtheoretischen Deutung der Schrödinger-Gleichung folgenden Beziehungen (Additionstheorem usw.) erlauben mannigfache physikalische Anwendungen. Die Methode ermöglicht, die unendlichen Summen, die in der Theorie des Compton-Effektes an gebundenen Elektronen und in verwandten Problemen auftreten, fast ohne Rechnung auszuwerten. Unter Zugrundelegung eines vereinfachten Atommodells lassen sich ferner explizite Ausdrücke für die Dichtematrix im Impulsraum, für Atomformfaktoren, für das Abschirmungspotential usw. aufstellen.

Es ist längst bekannt, daß die Energieniveaus des Wasserstoffatoms in bezug auf die Azimutalquantenzahl $l$ entartet sind; man spricht gelegentlich von einer „zufälligen" Entartung. Nun ist aber jede Entartung der Eigenwerte mit der Transformationsgruppe der betreffenden Gleichung verbunden: so z. B. die Entartung in bezug auf die magnetische Quantenzahl $m$ mit der gewöhnlichen Drehgruppe. Die Gruppe aber, welche der „zufälligen" Entartung der Wasserstoffniveaus entspricht, war bis jetzt unbekannt.

In dieser Arbeit wollen wir zeigen, daß diese Gruppe mit der vierdimensionalen Drehgruppe äquivalent ist.

1. Die Schrödinger-Gleichung eines wasserstoffähnlichen Atoms hat bekanntlich im Impulsraum die Form einer Integralgleichung

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(\mathfrak{p}) - \frac{Z e^2}{2\pi^2 h} \int \frac{\psi(\mathfrak{p}')\,(\mathrm{d}\mathfrak{p}')}{|\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'|^2} = E\,\psi(\mathfrak{p}), \tag{1}$$

wo mit $(\mathrm{d}\mathfrak{p}') = \mathrm{d}p_x'\,\mathrm{d}p_y'\,\mathrm{d}p_z'$ das Volumelement im Impulsraum bezeichnet ist. Wir betrachten zunächst das Punktspektrum und bezeichnen mit $p_0$ den mittleren quadratischen Impuls

$$p_0 = \sqrt{-2mE}. \tag{2}$$

Wir wollen nun die durch $p_0$ dividierten Komponenten des Impulsvektors $\mathfrak{p}$ als Koordinaten in einer Hyperebene deuten, welche die stereo-

[1]) Vorgetragen am 8. Februar 1935 im theoretischen Seminar an der Universität Leningrad. Vgl. V. Fock, Bull. de l'ac. des sciences de l'URSS. 1935, Nr. 2, 169.

graphische Projektion der Einheitskugel in einem vierdimensionalen euklidischen Raum darstellt. Die rechtwinkligen Koordinaten auf der Kugel sind

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{2\,p_0\,p_x}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi, \\ \eta &= \frac{2\,p_0\,p_y}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\sin\vartheta\sin\varphi, \\ \zeta &= \frac{2\,p_0\,p_z}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\cos\vartheta, \\ \chi &= \frac{p_0^2-p^2}{p_0^2+p^2} = \cos\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Winkel $\alpha$, $\vartheta$, $\varphi$ sind sphärische Koordinaten auf der Kugel; $\vartheta$ und $\varphi$ haben ersichtlich die Bedeutung der gewöhnlichen sphärischen Koordinaten im Impulsraum. Das Flächenelement auf der Einheitskugel

$$\mathrm{d}\Omega = \sin^2\alpha\,\mathrm{d}\alpha\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \tag{4}$$

ist mit dem Volumelement im Impulsraum durch die Relation

$$(\mathrm{d}\,\mathfrak{p}) = \mathrm{d}\,p_x\,\mathrm{d}\,p_y\,\mathrm{d}\,p_z = p^2\,\mathrm{d}\,p\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{8\,p_0^3}(p_0^2+p^2)^3\,\mathrm{d}\Omega \tag{5}$$

verbunden. Setzt man zur Abkürzung

$$\lambda = \frac{Z\,m\,e^2}{h\,p_0} = \frac{Z\,m\,e^2}{h\sqrt{-2\,m\,E}} \tag{6}$$

und führt man eine neue Funktion

$$\Psi(\alpha,\vartheta,\varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}}\,p_0^{-5/2}\cdot(p_0^2+p^2)^2\,\psi(\mathfrak{p}) \tag{7}$$

ein, so läßt sich die Schrödinger-Gleichung (1) schreiben

$$\Psi(\alpha,\vartheta,\varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2}\int\frac{\Psi(\alpha',\vartheta',\varphi')\,\mathrm{d}\Omega'}{4\sin^2\dfrac{\omega}{2}}. \tag{8}$$

Der Nenner $4\sin^2\omega/2$ im Integrand ist das Quadrat der vierdimensionalen Entfernung der beiden Punkte $\alpha, \vartheta, \varphi$ und $\alpha', \vartheta', \varphi'$ auf der Kugel:

$$4\sin^2\frac{\omega}{2} = (\xi-\xi')^2+(\eta-\eta')^2+(\zeta-\zeta')^2+(\chi-\chi')^2. \tag{9}$$

Die Größe $\omega$ ist daher die Bogenlänge des diese Punkte verbindenden Bogens des größten Kreises. Wir haben

$$\cos\omega = \cos\alpha\cos\alpha' + \sin\alpha\sin\alpha'\cos\gamma, \tag{10}$$

wo $\cos\gamma$ die gewöhnliche Bedeutung hat:

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi-\varphi'). \tag{10*}$$

Der konstante Faktor in (7) ist so gewählt, daß die Normierungsbedingung für $\Psi$ lautet

$$\frac{1}{2\pi^2}\int |\Psi(\alpha,\vartheta,\varphi)|^2\,\mathrm{d}\Omega = \int \frac{p_0^3+p^2}{2p_0^3}\,|\psi(\mathfrak{p})|^2(\mathrm{d}\mathfrak{p}) = \int |\psi(\mathfrak{p})|^2(\mathrm{d}\mathfrak{p}) = 1. \quad (7^*)$$

Da die Oberfläche einer vierdimensionalen Kugel den Wert $2\pi^2$ hat, genügt dieser Normierungsbedingung insbesondere die Funktion $\Psi = 1$.

2. Wir wollen nun zeigen, daß die Gleichung (8) nichts anderes als die Integralgleichung der Kugelfunktionen einer vierdimensionalen Kugel darstellt.

Wir setzen

$$x_1 = r\xi; \quad x_2 = r\eta; \quad x_3 = r\zeta; \quad x_4 = r\chi \qquad (11)$$

und betrachten die Laplacesche Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_4^2} = 0. \qquad (12)$$

Die Funktion

$$G = \frac{1}{2R^2} + \frac{1}{2R_1^2} \qquad (13)$$

mit

$$R^2 = r^2 - 2rr'\cos\omega + r'^2; \quad R_1^2 = 1 - 2rr'\cos\omega + r^2r'^2 \qquad (14)$$

kann als „Greensche Funktion dritter Art" angesehen werden; sie genügt auf der Kugel der Randbedingung

$$\frac{\partial G}{\partial r'} + G = 0 \quad \text{für} \quad r' = 1. \qquad (15)$$

Eine im Innern der Einheitskugel harmonische Funktion $u(x_1, x_2, x_3, x_4)$ kann nach dem Greenschen Satz durch die Randwerte von $\partial u/\partial r + u$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2}\int \left(\frac{\partial u}{\partial r'} + u\right)_{r'=1} G\,\mathrm{d}\Omega'. \qquad (16)$$

Für ein harmonisches Polynom vom Grade $n-1$

$$u = r^{n-1}\,\Psi_n(\alpha,\vartheta,\varphi) \quad (n = 1, 2, \ldots) \qquad (17)$$

gilt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r} + u\right)_{r=1} = nu = n\,\Psi_n(\alpha,\vartheta,\varphi). \qquad (18)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (16) ein, und benutzt man (13) und (14) für $r' = 1$, so bekommt man

$$r^{n-1}\,\Psi_n(\alpha,\vartheta,\varphi) = \frac{n}{2\pi^2}\int \frac{\Psi_n(\alpha',\vartheta',\varphi')}{1-2r\cos\omega+r^2}\,\mathrm{d}\Omega'. \qquad (19)$$

Diese Gleichung bleibt auch für $r = 1$ gültig und fällt dann mit der Schrödinger-Gleichung (8) zusammen, wobei der Parameter $\lambda$ gleich der ganzen Zahl $n$ wird; es ist

$$\lambda = \frac{Z m e^2}{h\sqrt{-2mE}} = n, \tag{20}$$

was offenbar die Bedeutung der Hauptquantenzahl hat.

Wir haben somit bewiesen, daß die Schrödinger-Gleichung (1) oder (8) durch vierdimensionale Kugelfunktionen gelöst wird. Gleichzeitig ist damit die Transformationsgruppe der Schrödinger-Gleichung gefunden: diese Gruppe ist offenbar mit der vierdimensionalen Drehgruppe identisch.

3. Für die vierdimensionalen Kugelfunktionen wählen wir die folgende explizite Darstellung. Wir setzen

$$\Psi_{n\,l\,m}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \Pi_l(n, \alpha)\, Y_{l\,m}(\vartheta, \varphi), \tag{21}$$

wo $l$ und $m$ die gewöhnliche Bedeutung der Azimutal- bzw. der magnetischen Quantenzahl haben und $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ die durch die Forderung

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\, Y_{l\,m}(\vartheta, \varphi)\,|^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 1 \tag{22}$$

normierte gewöhnliche Kugelfunktion bezeichnet. Setzt man zur Abkürzung

$$M_l = \sqrt{n^2(n^2-1)\cdots(n^2-l^2)}, \tag{23}$$

so kann die durch die Forderung

$$\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \Pi_l^2(n, \alpha)\sin^2\alpha\,\mathrm{d}\alpha = 1 \tag{24}$$

normierte Funktion $\Pi_l(n, \alpha)$ durch eine der beiden Gleichungen

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{M_l}{\sin^{l+1}\alpha}\int_0^{\alpha} \cos n\beta \frac{(\cos\beta - \cos\alpha)^l}{l!}\,\mathrm{d}\beta \tag{25}$$

oder

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{\sin^l\alpha}{M_l}\,\frac{\mathrm{d}^{l+1}(\cos n\alpha)}{\mathrm{d}(\cos\alpha)^{l+1}} \tag{25*}$$

definiert werden. Für $l = 0$ wird

$$\Pi_0(n, \alpha) = \frac{\sin n\alpha}{\sin\alpha}. \tag{26}$$

Man beachte, daß die Definitionsgleichungen (25) und (25*) auch für komplexe Werte von $n$ (Streckenspektrum) gültig bleiben. Die Funktion $\Pi_l$ genügt den Relationen

$$-\frac{\mathrm{d}\Pi_l}{\mathrm{d}\alpha} + l \operatorname{ctg}\alpha\, \Pi_l = \sqrt{n^2-(l+1)^2}\, \Pi_{l+1} \tag{27}$$

$$\frac{\mathrm{d}\Pi_l}{\mathrm{d}\alpha} + (l+1) \operatorname{ctg}\alpha\, \Pi_l = \sqrt{n^2-l^2}\, \Pi_{l-1}, \tag{27*}$$

die zur Differentialgleichung[1])

$$\frac{\mathrm{d}^2\Pi_l}{\mathrm{d}\alpha^2} + 2\operatorname{ctg}\alpha \frac{\mathrm{d}\Pi_l}{\mathrm{d}\alpha} - \frac{l(l+1)}{\sin^2\alpha}\Pi_l + (n^2-1)\Pi_l = 0 \tag{28}$$

führen.

4. Wir wollen zur Aufstellung des Additionstheorems für vierdimensionale Kugelfunktionen übergehen. Gleichung (19) ist in bezug auf $r$ eine Identität. Entwickelt man den Integranden nach Potenzen von $r$

$$\frac{1}{1-2r\cos\omega+r^2} = \sum_{k=1}^{\infty} r^{k-1}\frac{\sin k\omega}{\sin\omega} \tag{29}$$

und vergleicht man die Koeffizienten, so bekommt man

$$\frac{n}{2\pi^2}\int \Psi_n(\alpha',\vartheta',\varphi')\frac{\sin k\omega}{\sin\omega}\,\mathrm{d}\Omega' = \delta_{kn}\,\Psi_n(\alpha,\vartheta,\varphi). \tag{30}$$

Nun ist $n\dfrac{\sin n\omega}{\sin\omega}$, als Funktion von $\alpha'$, $\vartheta'$, $\varphi'$ aufgefaßt, eine vierdimensionale Kugelfunktion, die nach den $\Psi_{nlm}(\alpha',\vartheta',\varphi')$ entwickelt werden kann. Die Koeffizienten der Entwicklung können aus (30) (für $k=n$) berechnet werden. Man bekommt auf diese Weise das Additionstheorem

$$n\cdot\frac{\sin n\omega}{\sin\omega} = \sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}\overline{\Psi}_{nlm}(\alpha,\vartheta,\varphi)\,\Psi_{nlm}(\alpha',\vartheta',\varphi'). \tag{31}$$

Macht man vom gewöhnlichen Additionstheorem für dreidimensionale Kugelfunktionen Gebrauch und benutzt man die Darstellung (21) für $\Psi_{nlm}$, so läßt sich (31) schreiben

$$n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega} = \sum_{l=0}^{\infty}\Pi_l(n,\alpha)\,\Pi_l(n,\alpha')\,(2l+1)\,P_l(\cos\gamma), \tag{32}$$

[1]) In seiner Arbeit über die Wellengleichung des Kepler-Problems im Impulsraum hat E. Hylleraas (ZS. f. Phys. **74**, 216, 1932) eine Differentialgleichung abgeleitet [Gleichungen (9g) und (10b) seiner Arbeit], die — nach einer leichten Umformung — als Differentialgleichung der vierdimensionalen Kugelfunktionen in stereographischer Projektion gedeutet werden kann. [Wir berichtigen hier, mit liebenswürdiger Genehmigung von E. Hylleraas, die folgenden Druckfehler in seiner Arbeit: die im letzten Gliede seiner Gleichungen (9f) und (9g) stehende Größe $E$ muß mit dem Faktor 4 multipliziert werden.]

wo $P_l$ das Legendresche Polynom bezeichnet und $\cos\gamma$ die Bedeutung (10*) hat. Wir haben hier als obere Summationsgrenze $l = \infty$ geschrieben; wir wollten damit andeuten, daß die Formel (32) in dieser Form auch für komplexe Werte von $n$ und $\alpha$ gültig bleibt. Falls $n$ eine ganze Zahl ist, bricht selbstverständlich die Reihe (32) mit dem Gliede $l = n - 1$ ab.

5. Wir haben die geometrische Deutung der Integralgleichung (1) für den Fall des Punktspektrums gegeben. Im Falle des Streckenspektrums ($E > 0$) hat man statt der Hyperkugel ein zweimanteliges Hyperboloid im pseudoeuklidischen Raume zu betrachten, wobei dem Bereich $0 < p < \sqrt{2mE}$ des Impulses der eine Mantel und dem Bereich $\sqrt{2mE} < p < \infty$ der andere Mantel entspricht. In diesem Falle kann man die Schrödinger-Gleichung (1) als System von zwei Integralgleichungen schreiben, die die Werte der gesuchten Funktion auf den beiden Mänteln des Hyperboloids verbinden.

Man kann den Tatbestand auch ohne Heranziehung einer vierten Dimension folgendermaßen formulieren. Im Falle des Punktspektrums herrscht im Impulsraum die Geometrie von Riemann mit konstanter positiver Krümmung, während im Falle des Streckenspektrums dort die Geometrie von Lobatschewski mit konstanter negativer Krümmung gilt.

Die geometrische Deutung der Schrödinger-Gleichung (1) ist im Falle des Streckenspektrums weniger anschaulich als im Falle des Punktspektrums. Für die Anwendungen ist es daher vorteilhafter, die Formeln zunächst für das Punktspektrum abzuleiten und erst im Schlußergebnis die Hauptquantenzahl $n$ als rein imaginär zu betrachten. Dies Verfahren wird dadurch ermöglicht, daß die $\Pi_l(n, \alpha)$ analytische Funktionen von $n$ und $\alpha$ sind, die sich für rein imaginäre Werte von $n$ und $\alpha$ nur um einen konstanten Faktor von den entsprechenden Funktionen des Streckenspektrums unterscheiden[1]).

6. Wir wollen jetzt die Probleme kurz andeuten, die nach der obigen „geometrischen" Theorie der wasserstoffähnlichen Atome mit Vorteil behandelt werden können[2]). In manchen Anwendungen, wie z. B. in der Theorie des Compton-Effektes an gebundenen Elektronen[3]) und in der Theorie der unelastischen Stöße an Atomen[4]) handelt es sich um die Bestimmung der Norm der Projektion einer gegebenen Funktion $q$ auf den

[1]) Vgl. V. Fock, Grundlagen der Quantenmechanik. Leningrad 1932 (russisch) — [2]) Eine ausführlichere Behandlung dieser Probleme ist einer späteren Arbeit vorbehalten, die in der Phys. ZS. d. Sowjetunion erscheinen wird — [3]) G Wentzel, ZS f. Phys. **58**, 348, 1929; F. Bloch, Phys. Rev. **46**, 674, 1934. — [4]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930.

durch die Hauptquantenzahl $n$ definierten Unterraum des Hilbertschen Raumes[1]). Diese Norm ist durch die Summe

$$N = \int |P_n \varphi|^2 \, \mathrm{d}\tau = \sum_{l\,m} |\int \bar{\psi}_{n\,l\,m} \varphi \, \mathrm{d}\tau|^2 \tag{33}$$

definiert. Hier bietet meistens die Summierung über $l$ große Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um eine unendliche Summe (Streckenspektrum) handelt. Die Einführung parabolischer Quantenzahlen erlaubt zwar in einigen Fällen die Summe auszuwerten, die Rechnungen bleiben jedoch sehr kompliziert.

Benutzt man dagegen die oben aufgestellte Transformationsgruppe der Schrödinger-Gleichung sowie das Additionstheorem (31) für die Eigenfunktionen, so läßt sich die Summierung mit Leichtigkeit ausführen; die ganze Summe (33) ist zumeist einfacher zu berechnen als deren einzelnes Glied.

Analoge Vereinfachungen bringt unsere Theorie bei der Berechnung der Norm der Projektion eines Operators $L$ auf den $n$-ten Unterraum mit sich, d. h. bei der Auswertung der Doppelsumme

$$N(L) = \sum_{l\,m} \sum_{l'\,m'} |\int \bar{\psi}_{n\,l\,m} L \, \psi_{n\,l'\,m'} \, \mathrm{d}\tau|^2. \tag{34}$$

Ausdrücke von der Form (34) treten z. B. bei der Berechnung von Atomformfaktoren auf, wobei dann der Operator $L$ im Impulsraum die Form

$$L = e^{-\mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{p}}}; \quad L\,\psi(\mathfrak{p}) = \psi(\mathfrak{p} - \mathfrak{k}) \tag{35}$$

hat. Bei der Auswertung von (33) und (34) benutzt man die Tatsache, daß diese Ausdrücke in bezug auf die Wahl des Orthogonalsystems $\psi_{n\,l\,m}$ im Unterraum invariant sind. Eine orthogonale Substitution der $\xi$, $\eta$, $\zeta$, $\chi$ (vierdimensionale Drehung) hat aber nur die Einführung eines neuen Orthogonalsystems zur Folge und ändert somit den Wert der Summe (33) und (34) nicht. Diese Drehung kann nun so gewählt werden, daß die Integrale in (33) und (34) sich wesentlich vereinfachen bzw. gleich Null ausfallen[2]). So kann man z. B. den durch (35) definierten Operator $L$, der im Impulsraum die Verschiebung des Koordinatenursprungs bewirkt, im wesentlichen in ein Produkt von vierdimensionalen Drehungen, einer Spiegelung und einer Änderung des Maßstabes $p \to \lambda p$ zerlegen. Die letztere Operation gibt aber zu einer viel leichter zu berechnenden Summe Anlaß, da $\psi(\lambda\,\mathfrak{p})$ dieselbe

[1]) J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin, J. Springer, 1932 — [2]) Im Ausdruck (34) können die $\psi_{n\,l\,m}$ und die $\psi_{n\,l'\,m'}$ mit Hilfe zweier *verschiedener* Drehungen durch zwei verschiedene Orthogonalsysteme ersetzt werden.

Abhängigkeit von den Winkeln $\vartheta$, $\varphi$ (gewöhnliche Kugelfunktionen) wie $\psi(\mathfrak{p})$ aufweist.

7. Die in (33) auftretende Projektion $P_n \varphi$ der Funktion $\varphi$ auf den Unterraum $n$ des Hilbertschen Raumes ist gleich

$$P_n \varphi = \sum_{l\,m} \psi_{n\,l\,m} \int \bar{\psi}_{n\,l\,m}\, \varphi \, \mathrm{d}\tau. \tag{36}$$

Im Impulsraum ist der Kern des Projektionsoperators $P_n$ von der Form

$$\varrho_n(\mathfrak{p}', \mathfrak{p}) = \sum_{l\,m} \bar{\psi}_{n\,l\,m}(\mathfrak{p}')\, \psi_{n\,l\,m}(\mathfrak{p}). \tag{37}$$

Wir können hier die $\psi_{n\,l\,m}$ durch vierdimensionale Kugelfunktionen nach (7) ausdrücken. Da der „mittlere quadratische Impuls" $p_0$ von der Hauptquantenzahl $n$ abhängt, bezeichnen wir ihn jetzt mit $p_n$. Wir haben dann statt (7)

$$\Psi_{n\,l\,m}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}}\, p_n^{-5/2}\, (p_n^2 + p^2)^2\, \psi_{n\,l\,m}(\mathfrak{p}). \tag{38}$$

Führt man (38) in (37) ein und benutzt man das Additionstheorem (31), so bekommt man

$$\varrho_n(\mathfrak{p}', \mathfrak{p}) = \frac{8\, p_n^5}{\pi^2\, (p_n^2 + p^2)^2\, (p_n^2 + p'^2)^2} \cdot n \frac{\sin n\omega}{\sin \omega} \tag{39}$$

und speziell für $\mathfrak{p}' = \mathfrak{p}$

$$\varrho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p}) = \frac{8\, p_n^5\, n^2}{\pi^2\, (p_n^2 + p^2)^4}. \tag{40}$$

Dabei ist das Integral

$$4\pi \int_0^\infty \varrho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p})\, p^2\, \mathrm{d}\, p = n^2 \tag{41}$$

gleich der Anzahl der Dimensionen des Unterraumes.

8. Der große Erfolg des Bohrschen Schemas für das periodische System der Elemente von Mendelejew, sowie die Anwendbarkeit der Ritzschen Formel für die Energieniveaus zeigen, daß es eine sinnvolle Näherung ist, die Elektronen im Atom als in einem Coulombschen Felde befindlich zu behandeln.

Es ist daher naheliegend, das folgende Atommodell zu betrachten. Die Elektronen im Atom können in „große Schichten" eingeteilt werden: zur $n$-ten großen Schicht gehören alle Elektronen mit der Hauptquantenzahl $n$. Die Elektronen der $n$-ten großen Schicht sollen nun durch wasserstoffähnliche Wellenfunktionen mit der effektiven Kernladung $Z_n$ beschrieben

werden. Statt $Z_n$ kann man den mittleren quadratischen Impuls $p_n$ einführen, der mit $Z_n$ durch die Beziehung

$$Z_n = n\, p_n \frac{a}{h} \quad (a \text{ Wasserstoffradius}) \tag{42}$$

zusammenhängt.

Unter diesen Annahmen kann man die Energie eines Atoms als Funktion der Kernladung $Z$ und der Parameter $p_n$ berechnen und die Werte der $p_n$ aus der Minimumforderung bestimmen. Dabei ist zu beachten, daß unter den gemachten Annahmen die Wellenfunktionen der Elektronen einer großen Schicht zwar zueinander, nicht aber zu den Funktionen einer anderen großen Schicht orthogonal ausfallen. Es ist daher konsequent, die Austauschenergie zwischen den zu verschiedenen großen Schichten gehörenden Elektronen zu vernachlässigen und nur die Austauschenergie innerhalb jeder Schicht zu berücksichtigen.

Dies Verfahren, auf Atome mit zwei großen Schichten angewandt, ergab sehr befriedigende Resultate. Für $Na^+$ ($Z = 11$) bekommt man z. B. (in atomaren Einheiten):

$$p_1 = 10{,}63; \quad p_2 = 3{,}45 \quad (Z = 11) \tag{43}$$

und für $Al^{+++}$ ($Z = 13$)

$$p_1 = 12{,}62; \quad p_2 = 4{,}45 \quad (Z = 13). \tag{43*}$$

Für das Abschirmungspotential erhält man nach dieser Methode einen einfachen analytischen Ausdruck. Mit den obigen Werten von $p_1$ und $p_2$ unterscheidet sich dieser Ausdruck kaum von dem auf unvergleichlich schwierigerem numerischen Wege berechneten Hartreeschen „self-consistent field" und ist vielleicht sogar etwas genauer als das letztere, da er im Falle des Natriumatoms zwischen dem „self-consistent field" mit und ohne Austausch liegt[1]).

Für Atome mit drei großen Schichten, nämlich für $Cu^+$ ($Z = 29$) und für $Zn^{++}$ ($Z = 30$), wurde eine analoge Rechnung durchgeführt. Es ergab sich

$$p_1 = 28{,}59; \; p_2 = 10{,}64; \; p_3 = 5{,}47 \quad (Z = 29) \tag{44}$$

$$p_1 = 29{,}59; \; p_2 = 11{,}09; \; p_3 = 5{,}84 \quad (Z = 30) \tag{44*}$$

Die Abweichung des Abschirmungspotentials von dem von Hartree berechneten ist für $Cu^+$ (drei Schichten) etwas größer als für $Na^+$ und $Al^{+++}$ (zwei Schichten), überschreitet aber nie 1% des Gesamtwertes.

---

[1]) Vgl. V. Fock u. Mary Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion **6**, 368, 1934.

Die Genauigkeit des hier vorgeschlagenen Atommodells scheint somit — für nicht zu schwere Atome — ziemlich hohen Anforderungen zu genügen.

In dem Maße aber, in welchem unser Atommodell zutrifft, kann man für die Dichtematrix eines Atoms im Impulsraum die Summe der Ausdrücke (39) für die im Atom vorhandenen großen Schichten benutzen. Die Kenntnis der Dichtematrix ermöglicht aber — wie dies besonders von Dirac[1]) hervorgehoben wurde — die Beantwortung aller Fragen, die sich auf das Atom beziehen, insbesondere die Berechnung der Atomformfaktoren.

Als Beispiel sei hier der Atomformfaktor $F_n$ für die $n$-te große Schicht angeführt. Wir haben in atomaren Einheiten

$$F_n = \int e^{i\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}} \varrho_n(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})\, d\tau = \int \varrho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p} - \mathfrak{k})\, (d\mathfrak{p}). \tag{45}$$

Setzt man hier für $\varrho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p} - \mathfrak{k})$ den aus (39) folgenden Ausdruck ein, so läßt sich das Integral in geschlossener Form auswerten. Mit der Abkürzung

$$x = \frac{4p_n^2 - k^2}{4p_n^2 + k^2} \tag{46}$$

bekommt man

$$F_n = F_n(x) = \frac{1}{4n^2} T_n'(x)(1 + x)^2 \{P_n'(x) + P_{n-1}'(x)\}, \tag{47}$$

wo mit $T_n'(x)$ die Ableitung des Tschebyscheffschen Polynoms

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \tag{48}$$

und mit $P_n'(x)$ diejenige des Legendreschen Polynoms $P_n(x)$ bezeichnet ist. Für $k = 0$ wird $x = 1$ und $F_n(1) = n^2$.

Die Summe der Ausdrücke (40) über die im Atom vorhandenen großen Schichten ist proportional der Ladungsdichte im Impulsraum. Diese Größe kann man mit der aus dem Fermischen statistischen Atommodell berechenbaren Ladungsdichte vergleichen, wobei die letztere als weniger genau anzusehen ist. Für die Atome Ne ($Z = 10$) und $Na^+$ ($Z = 11$) findet man für große $p$ eine recht gute Übereinstimmung, während für kleine $p$ (etwa $p < 2$ atomare Einheiten) das Fermische Modell viel zu hohe Werte der Ladungsdichte ergibt.

Zum Schluß sei bemerkt, daß unsere Methode, welche bei der Anwendung auf Atome mit ausgefüllten großen Schichten besondere Vereinfachungen mit sich bringt, wahrscheinlich auch als Grundlage für die Behandlung der Atome mit nicht ausgefüllten Schichten verwendet werden kann.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. **28**, 240, 1931, Nr. II.

# Beiträge zur Analyse des Vorganges der technischen Magnetisierung.

## I. Teil: Experimente zur Weissschen Theorie der technischen Magnetisierungskurve.

Von **K. H. R. Weber** in Berlin.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1935.)

Einleitung. — Weisssche Theorie der technischen Magnetisierungskurve. — Versuchsanordnung. — Symmetrische und unsymmetrische Magnetisierungsschleifen. — Die Richtungsverteilung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche. — Die ideale Magnetisierungskurve. — Die Nullkurve. — Ergebnis der Untersuchung.

*§ 1. Einleitung.* In einer grundlegenden Arbeit über den Mechanismus der Magnetisierung und der Hysterese hat Weiss[1]) im Jahre 1907 die in ihren Grundzügen auch heute noch gültige Vorstellung entwickelt, daß der ferromagnetische Körper aus einer Vielzahl magnetisch anisotroper Bereiche besteht. Nach seiner Anschauung sind diese Bereiche bis zur technischen Sättigung spontan magnetisiert; die technische Magnetisierungskurve setzt sich aus den Beiträgen zusammen, die die einzelnen Bereiche zur Magnetisierung des ferromagnetischen Materials liefern. In Fig. 1 ist eine Zeichnung aus der Arbeit von Weiss wiedergegeben. Fig. 1a stellt theoretisch berechnete technische Magnetisierungskurven dar, und zwar die maximale Schleife sowie mehrere symmetrische Schleifen bei geringerer Aussteuerung des Feldes, außerdem die Nullkurve der kleinsten Schleife.

Es ist bisher von experimenteller Seite wenig geschehen, die Aussagen dieser Theorie über die Gestalt der technischen Magnetisierungsschleife an einem geeigneten ferromagnetischen Material durch systematische Untersuchungen einer Prüfung zu unterziehen. Wenn von den Ergebnissen der Weissschen Theorie die Rede ist, so dienen gelegentlich auch heute noch, wie schon in der Weissschen Arbeit selbst, die in Fig. 1b dargestellten und von Ewing gemessenen Kurvenscharen mehr als Beleg für die Mängel als für die Brauchbarkeit der Theorie.

Die interessanten Untersuchungen von Forrer[2]) zeigen nun, daß gewisse ferromagnetische Materialien durch geeignete mechanische Vor-

[1]) P. Weiss, Journ. d. phys. (4) **6**, 616 bis 690, 1907; Bull. des séances de la Soc. Fr. de Phys. 1907, S. 104 bis 112; Phys. ZS. **9**, 362 bis 363, 1908; (Theorien des Ferromagnetismus, J. Würschmidt, 1925, S. 146 bis 149). — [2]) R. Forrer, Journ. de phys. et le Radium (6) **7**, 109 bis 124, 1926.

behandlung in ihren magnetischen Eigenschaften so beeinflußt werden können, daß ihre Magnetisierungsschleife der von Weiss angegebenen theoretischen Kurve wesentlich ähnlicher wird, als es beim Ausgangsmaterial der Fall ist. Insbesondere treten die charakteristischen Knicke im absteigenden und aufsteigenden Ast auf. Herr Professor Dr. Schütz veranlaßte mich daher, die magnetischen Eigenschaften eines in geeigneter

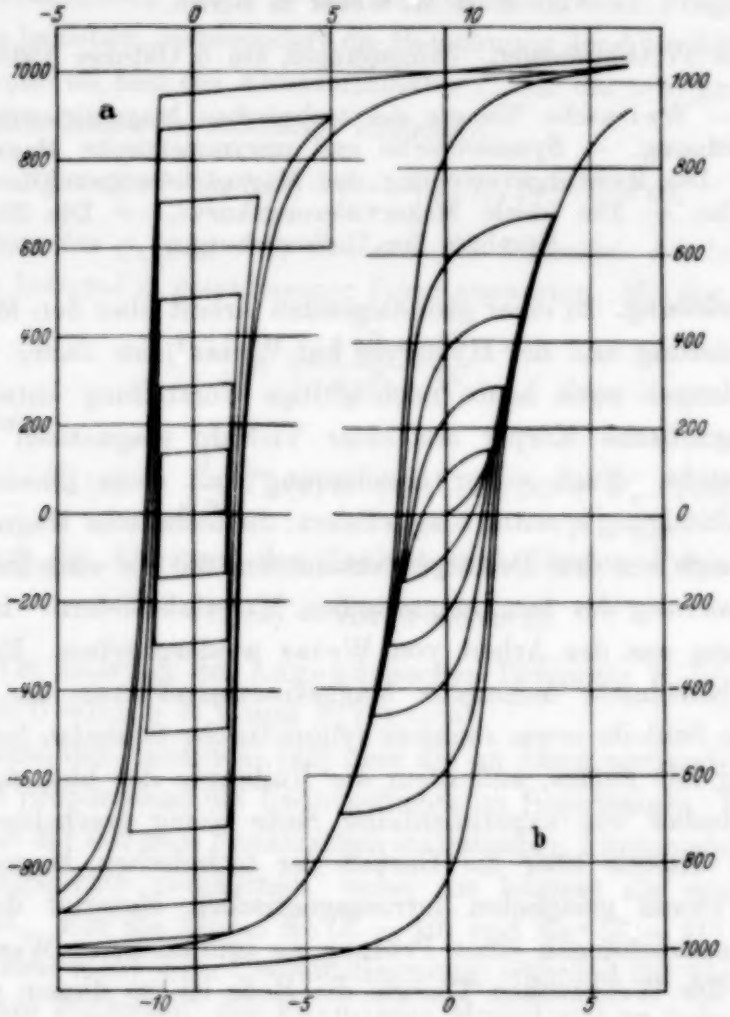



Fig. 1. Nach Weiss. a) von Weiss *berechnete* technische Magnetisierungskurven, b) von Ewing *gemessene* Magnetisierungskurven.

Weise vorbehandelten Nickeldrahtes experimentell festzustellen, mit den Aussagen der Theorie zu vergleichen und deren Grenzen an Hand des gewonnenen experimentellen Materials im einzelnen aufzuzeigen.

Es sei ausdrücklich gesagt, daß es sich bei der Untersuchung nicht um die Magnetisierung eines einzelnen Elementarbereiches handelt, sondern um die eines technischen Materials, das aus vielen Elementarbereichen zu-

sammengesetzt ist. Auch sollte die Vorbehandlung des Materials nicht soweit getrieben werden, daß makroskopisch erkennbare Sprungprozesse auftreten.

Im folgenden sei noch eine kurze *Übersicht über die in der magnetischen Zustandsebene möglichen Magnetisierungsschleifen und ihre Bezeichnungen* gegeben. Die bis zur Sättigung ausgesteuerte Hystereseschleife wollen wir nach Madelung *maximale* Schleife nennen. Sie ist in Fig. 2a. 2b, 2c, durch den Kurvenzug $A, B, C, D$ dargestellt. (Die Schleifen sind erst bei größeren Feldern geschlossen.) Außer der symmetrischen maximalen Schleife gibt es noch die

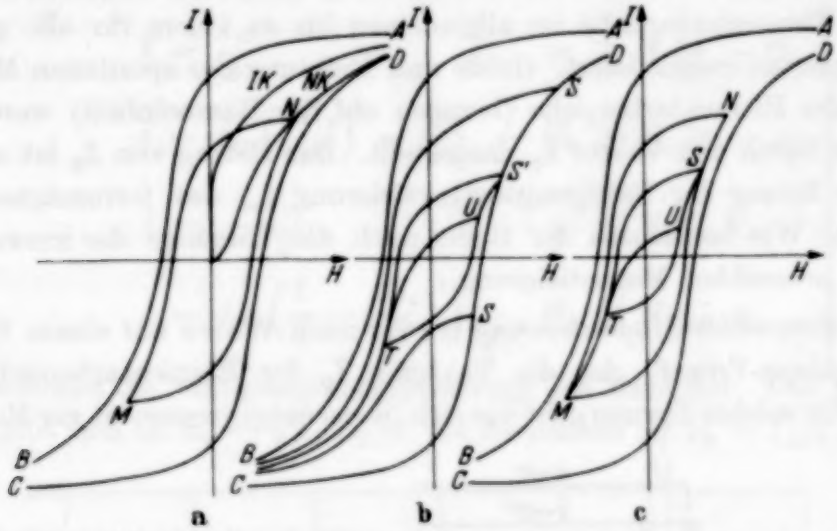



**Fig. 2. Übersicht über die in der magnetischen Zustandsebene möglichen Magnetisierungskurven.**

symmetrischen Magnetisierungsschleifen bei geringerer Aussteuerung des Feldes. Wir erhalten sie, wenn wir die *Nullkurve* $NK$ etwa nur bis zum Punkte $N$ durchlaufen (Fig. 2a) und von da ab das Feld zyklisch ändern. So entsteht die Schleife $N, M$ (Fig. 2a, 2c). Außer diesen symmetrischen Schleifen gibt es nur noch verschiedene Arten von *unsymmetrischen* Schleifen. Diese gibt es sowohl im Gebiet der maximalen Schleife als auch in jedem Gebiet einer symmetrischen Schleife mit kleinerer Feldaussteuerung. Mit *„unsymmetrische Schleife erster Art"* bezeichnen wir im Falle der maximalen Schleife folgenden Zyklus: von negativer Sättigung — zu einem Punkt $S$ des aufsteigenden Astes — zurück zur negativen Sättigung (Fig. 2b). Mit *„unsymmetrische Schleife zweiter Art"* bezeichnen wir die Schleife: Punkt $S'$ — zu einem Punkt $T$ auf unsymmetrischem Zyklus erster Art — zurück nach $S'$. *„Unsymmetrische Schleife dritter Art"*: Punkt $T$ — zu einem Punkt $U$ auf unsymmetrischem Zyklus zweiter Art — zurück nach $T$. Hiermit ist das Bildungsgesetz auch für höhere Arten klar geworden. Es sei noch hervorgehoben, daß dieselben unsymmetrischen Zyklen auch existieren, wenn man vom absteigenden Ast ausgeht, da er dem aufsteigenden gleichwertig ist. Ganz entsprechende Zyklen gibt es auch im Gebiete jeder symmetrischen Schleife mit geringerer Aussteuerung des Feldes, z. B. in Fig. 2c in der Schleife $N, M$ die unsymmetrischen Zyklen erster, zweiter und dritter Art: $S — M$, $T — S$, $U — T$. Mit der obigen Bezeichnungsweise der Magnetisierungskurven ist es möglich, jeden noch so komplizierten Magnetisierungsvorgang vollständig zu beschreiben. Wir haben hier die bekannte Er-

scheinung vernachlässigt, daß ein Ausgangspunkt bei rückläufiger Feldänderung nicht immer wieder genau erreicht wird. Die sich dabei ergebende Magnetisierungsdifferenz ist aber klein gegenüber der überhaupt stattfindenden Magnetisierungsänderung und kann deswegen für unsere Zwecke in erster Annäherung vernachlässigt werden.

*§ 2. Weisssche Theorie der technischen Magnetisierungskurve.* Das magnetische Verhalten der Elementarbereiche eines Ferromagnetikums leitet Weiss[1]) aus seinen Untersuchungen am Pyrrhotinkristall ab. Danach sind die Elementarbereiche im allgemeinen bis zu einem für alle gleichen Betrag spontan magnetisiert. Größe und Richtung der spontanen Magnetisierung der Elementarbereiche (bezogen auf die Raumeinheit) werden im folgenden durch den Vektor $I_0$ dargestellt. Der Betrag von $I_0$ ist zugleich auch der Betrag der Sättigungsmagnetisierung $I_\infty$ des ferromagnetischen Materials. Wir betrachten der Reihe nach die Vorgänge der irreversiblen und der reversiblen Magnetisierung.

Die *irreversible Magnetisierung* beruht nach Weiss auf einem Sprung- oder Umklapp-Prozeß, den die Vektoren $I_0$ der Elementarbereiche ausführen. Ein solcher Sprung geht vor sich, wenn entgegengesetzt zur Richtung

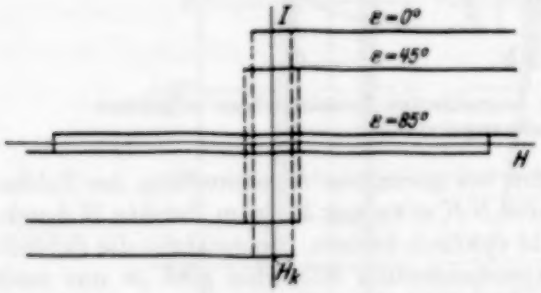



Fig. 3. Magnetisierungsschleifen einzelner Elementarbereiche nach Weiss (irreversibler Magnetisierungsvorgang). $\varepsilon$ bezeichnet den Winkel zwischen dem Vektor der spontanen Magnetisierung $I_0$ und dem Vektor des äußeren Feldes $H$.

von $I_0$ ein außen angelegtes Feld $H_a$ die Größe des sogenannten *kritischen Feldes* $H_k$ mindestens erreicht. Die Vektoren springen dabei in die antiparallele Lage um. Bildet $H_a$ mit $I_0$ den Winkel $\varepsilon$, so ist das Sprungfeld gegeben durch

$$H = \frac{H_k}{\cos \varepsilon}. \tag{1}$$

In Fig. 3 sind die Magnetisierungsschleifen für drei Elementarbereiche dargestellt, deren Vektoren $I_0$ verschiedene Neigungswinkel $\varepsilon$ gegenüber dem außen angelegten Felde haben. Die Figur zeigt, welche Beiträge die verschiedenen Elementarbereiche eines Ferromagnetikums zur technischen Magnetisierungskurve liefern. Zur Berechnung der Kurve geht Weiss von einem magnetisch neutralen Zustand aus, in welchem die Vek-

[1]) P. Weiss, Anm. 1, S. 155.

toren $I_0$ auf alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sind, und erhält durch Integration nachstehende Gleichungen für die Nullkurve und die maximale Schleife.

*1. Nullkurve:*

$$\left.\begin{aligned} I &= 0 && 0 \leqq H \leqq H_k, \\ I &= \frac{I_\infty}{2}\left(1-\left(\frac{H_k}{H}\right)^2\right) && H_k \leqq H \leqq \infty \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

*2. Maximale Schleife:*

$$\left.\begin{aligned} I &= \frac{I_\infty}{2} && \infty \geqq H \geqq -H_k, \\ I &= I_\infty\left(\left(\frac{H_k}{H}\right)^2-\frac{1}{2}\right) && -H_k \geqq H \geqq -\infty, \\ I &= -\frac{I_\infty}{2} && -\infty \leqq H \leqq H_k, \\ I &= I_\infty\left(\frac{1}{2}-\left(\frac{H_k}{H}\right)^2\right) && H_k \leqq H \leqq \infty \end{aligned}\right\}. \tag{3}$$

$I_\infty$ bezeichnet die Sättigungsmagnetisierung des Materials. Das Koerzitivfeld ergibt sich zu $H_c = \sqrt{2}\cdot H_k$ Ø, die Remanenz zu $I_R = I_\infty/2$ CGS. In

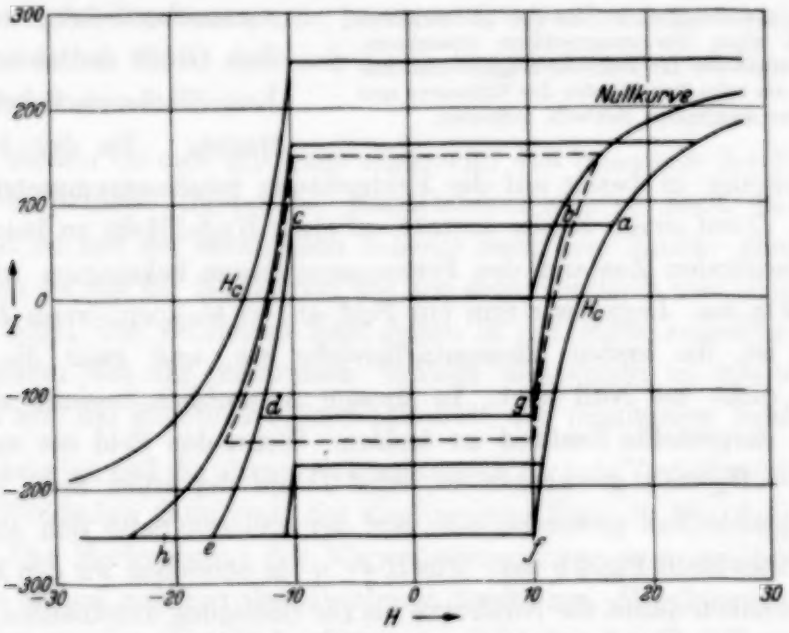



**Fig. 4. Theoretische Magnetisierungskurven nach Weiss.**
**Nullkurve, maximale Schleife, symmetrische Schleife, unsymmetrische Schleifen erster Art, unsymmetrische Schleife zweiter Art.**

Fig. 4 sind diese Kurven für einen den Verhältnissen beim Ni angepaßten Fall gezeichnet, nämlich $H_k = 10$ Ø, $I_R = 250$ CGS. Durch Angabe dieser

beiden Größen sind die Kurven vollkommen bestimmt. Außerdem ist beispielsweise eine symmetrische Schleife mit dem maximalen Feld 15,8 Ø gestrichelt eingezeichnet. Die Theorie liefert auch Teilschleifen aller Arten, z. B. die unsymmetrische Schleife erster Art $a\,c\,e\,(H = -\infty)\,e\,f\,a$ und zweiter Art $a\,b\,c\,d\,g\,b\,a$.

Der irreversible Magnetisierungsvorgang läßt sich an Hand der folgenden Darstellung anschaulich verfolgen:

Wir führen eine Funktion $D$ der Raumrichtung ein, die ein Maß für die Verteilungsdichte der Magnetisierungsvektoren $I_\vartheta$ der Elementarbereiche darstellt. Das Integral von $D$ setzen wir zweckmäßig gleich $I_\infty$.

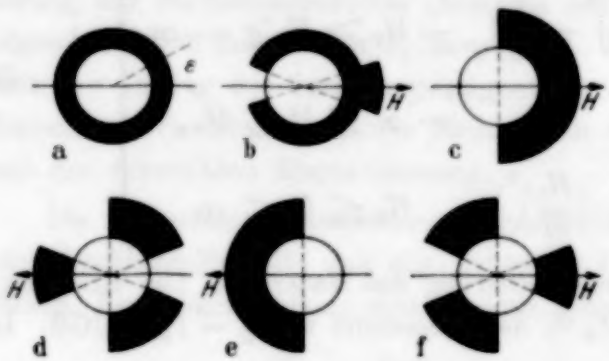



Fig. 5. Die Funktion $D$, die den irreversiblen Zustand eines Ferromagnetikum charakterisiert, dargestellt für mehrere magnetische Zustände, die beim Durchlaufen der Nullkurve und der maximalen Schleife auftreten.

Im neutralen Ausgangszustand ist bei der von Weiss angenommenen Gleichverteilung der Vektoren auf alle Raumrichtungen $D = 1/4\,\pi \cdot I_\infty = \text{const}$. Diese Funktion $D$ und damit den Zustand des Ferromagnetikums können wir uns veranschaulichen, wenn wir ihre Größe radial auf einer Kugelfläche nach außen auftragen. Da der Magnetisierungsvorgang in bezug auf die Feldrichtung rotationssymmetrisch ist, genügt es, $D$ auf einem Kreise anstatt auf einer Kugelfläche zu betrachten. Für den neutralen Zustand des Ferromagnetikums bekommen wir dann das Bild Fig. 5a. Legen wir nun ein Feld an, so klappen, wenn $H = H_k$ geworden ist, die ersten Elementarbereiche um, und zwar die, deren Winkel $\varepsilon$ dicht bei Null liegt. In diesem Augenblick beginnt sich der in Fig. 5a dargestellte Zustand zu ändern. Wenn das Feld bis zu einem Werte $H = H_k/\cos\varepsilon$ gewachsen ist, wird $D$ auf der einen Seite bis zum Winkel $\varepsilon$ gleich Null geworden sein, auf der anderen Seite sich aber verdoppeln. Dies stellt Fig. 5b dar. Für $H \to +\infty$ erreichen wir den Zustand Fig. 5c und haben damit die Nullkurve bis zur Sättigung durchlaufen. Wenn wir das Feld wieder abnehmen lassen, ändert sich Fig. 5c erst wieder, wenn wir den Wert $H = -H_k$ unterschreiten. In Fig. 4 bewegen wir uns von $H = +\infty$ bis $H = -H_k$ auf einer Parallelen zur Abszisse. Wird $H$ kleiner als $-H_k$, so kommen wir über Fig. 5d nach Fig. 5e, dem Zustand negativer Sättigung. Von da aus gelangen wir über Fig. 5f nach Fig. 5c

zurück, und damit ist auch die maximale Schleife durchlaufen. Bei geringerer Aussteuerung des Feldes bleibt $D$ oberhalb eines gewissen Winkels $\varepsilon$ dauernd unverändert. Dieser Winkel bestimmt sich nach der Gleichung $H = H_k/\cos\varepsilon$, wenn $H$ die Feldstärke bedeutet, bis zu der ausgesteuert wird. Ganz entsprechend lassen sich auch alle anderen Magnetisierungsvorgänge beschreiben, beispielsweise die unsymmetrische Schleife erster Art $a\,c\,e\,f\,a$ (Fig. 4). Nach Fig. 6a befinden wir uns bei negativer Sättigung im Punkte $e$ (Fig. 4). Nach $f$ kommen wir, ohne daß sich Fig. 6a ändert. Für $H > H_k$ wird $D$ links ab- und rechts angebaut, bis wir schließlich den Punkt $a$ (Fig. 4) in Fig. 6b erreicht haben. Vermindern wir nun das Feld bis $-H_k$, so kommen wir nach $c$ (Fig. 4), ohne daß sich Fig. 6b ändert. Bei weiterer Verminderung des Feldes wird die rechte Seite wieder abgebaut (Fig. 6c), bis die linke Seite aufgefüllt ist. Wir befinden uns dann genau im Punkte $e$, denn was von $f$ bis $a$ rechts angebaut wurde, ist von $c$ bis $e$ gerade wieder verschwunden. Das Kurvenstück $c\,e$ ist demnach genau kongruent mit dem Stück $f\,a$ des aufsteigenden Astes.

Fig. 6. Die Funktion $D$ für magnetische Zustände, die beim Durchlaufen einer unsymmetrischen Schleife erster Art auftreten.

Aus diesem Grunde gilt ganz allgemein, daß innerhalb der Fläche der maximalen Schleife irgendeine Magnetisierungskurve nach dem Knick kongruent ist mit der maximalen Schleife nach dem Knick. Hiervon ausgenommen ist nur die Nullkurve, wie aus dem Vergleich von Gleichung (2) und (3) folgt. Die Nullkurve liegt genau in der Mitte zwischen auf- und absteigendem Ast der maximalen Schleife und ergibt in entsprechenden Punkten nur die Hälfte der Suszeptibilität der maximalen Schleife.

Wichtig ist, daß die obigen Betrachtungen für jede Verteilungsfunktion $D$ gelten. Wir haben dann statt der ringförmigen Figur in Fig. 5a irgendeine andere. Der Mechanismus des Magnetisierungsvorganges spielt sich genau so ab, es ändert sich nur die Gleichung der Kurve. Wir können also auch umgekehrt aus der Gestalt der Kurven auf die Art der Verteilungsfunktion schließen, wie wir das im Anschluß an Forrer später in § 5 tun werden.

Auf die nun noch fehlende Theorie der *idealen* Magnetisierungskurve kommen wir im Anschluß an die in § 6 mitgeteilten Beobachtungen ausführlich zurück.

Die *reversible Magnetisierung* beruht nach Weiss auf einer reversiblen Drehung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche aus ihrer natürlichen Richtung unter der Einwirkung des Feldes. Den reversiblen Vorgang stellt Weiss[1]) in einer Gleichung dar, die mit anderen Bezeichnungen und umgeformt hier wiedergegeben ist[2]) (siehe Fig. 7):

$$\sin 2\,(\vartheta - \varepsilon) + \frac{2H}{(N_1 - N_2)\,I_0}\sin\vartheta = 0. \qquad (4)$$

Gleichung (4) ist so zu verstehen, daß bei gegebenem $H$, $\varepsilon$, $(N_1 - N_2)$, $I_0$ die Größe $I_0 \cos\vartheta$ die Projektion von $I_0$ auf die Richtung von $H$ liefert, also jenen Wert der Magnetisierung, den man im Experiment mißt. Dieser

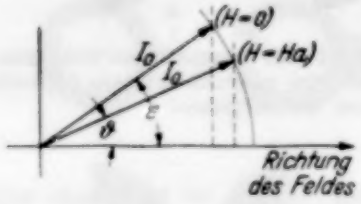



**Fig. 7. Reversible Drehung des Vektors $I_0$ eines Elementarbereiches.**
**$\varepsilon$ Winkel zwischen $H$ und $I_0$ für den Fall $H = 0$. $\vartheta$ Winkel zwischen $H$ und $I_0$ nach Ablenkung aus der Anfangslage. $N_1$, $N_2$ zwei für den Bereich charakteristische Größen, von denen $N_1$ für die $I_0$-Richtung im Falle $H = 0$, $N_2$ für eine Richtung senkrecht zu $N_1$ von Bedeutung ist.**

Drehprozeß muß im allgemeinen nicht innerhalb der Ebene $I_0, H$ vor sich gehen, wie das für die Gleichung (4) angenommen ist; die Drehung kann sich in irgendeiner Ebene abspielen, die durch $I_0$ geht. Diese Ebene ist für einen bestimmten Elementarbereich immer die gleiche und wurde von Weiss als *„magnetische Ebene"* bezeichnet. Über die gegenseitige Lage

---

[1]) P. Weiss, Anm. 1, S. 155, erste Arbeit S. 668. — [2]) **R. Becker** (ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930) beschreibt in einer Theorie der Magnetisierungskurve durch eine sehr ähnlich gebaute Gleichung die Schleife der einzelnen Elementarbereiche. Es erscheint daher angebracht, wenigstens kurz auf die Beziehungen zwischen beiden Theorien hinzuweisen. 1. Weiss führt die Konstanten $N_1$ und $N_2$ der Elementarbereiche *formal* ein. Bei Becker tritt an Stelle der Differenz $(N_1 - N_2)$ das Produkt $(8 \cdot S \cdot A)$ zweier Faktoren $S$ und $A$, die durch die Eigenschaften des Kristallgitters festgelegt sind: $A$ ist ein Maß für die mittlere elastische Verspannung des Gitters und $S$ eine für den Gittertyp charakteristische Konstante, die allerdings aus Beobachtungsergebnissen der Magnetostriktion empirisch bestimmt werden muß. 2. Weiss macht keinen Gebrauch davon, daß durch die Gl. (4) die *vollständige* Magnetisierungsschleife des einzelnen Elementarbereichs beschrieben wird, daß insbesondere das *Sprungfeld* eindeutig festliegt, nachdem über die Konstante $(N_1 - N_2)$ verfügt ist. Nach Becker ist die Sprungfeldstärke $H \approx 4 \cdot S \cdot A \cdot I_0$. Weiss führt statt dessen eine neue Konstante, das kritische Feld $H_k$, ein und verknüpft damit die Sprungfeldstärke durch die Gleichung $H = \frac{H_k}{\cos\varepsilon}$ [s. Gl. (1) S. 158]. Es ist selbstverständlich, daß sich die Weisssche Theorie wegen der beiden frei verfügbaren Konstanten $(N_1 - N_2)$ und $H_k$ als sehr anpassungsfähig an die Erfahrung erweist. Um so bemerkenswerter sind die schönen Erfolge der Beckerschen Theorie.

der magnetischen Ebenen in einem Ferromagnetikum können wir nur Annahmen machen. Es sind zwei Grenzfälle denkbar. Der *erste*, daß überhaupt keine magnetische Vorzugsebene da ist: die Ablenkung des $I_0$-Vektors erfolgt für jeden Elementarbereich in der Ebene $I_0, H$. In diesem Falle liefert jeder Elementarbereich seinen maximalen Beitrag zur reversiblen Magnetisierung. Der *zweite* Grenzfall ist, daß bei den Elementarbereichen, die eine bestimmte Magnetisierungsrichtung $I_0$ haben, alle möglichen Lagen der magnetischen Ebenen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. In diesem Falle wird die makroskopische reversible Magnetisierung kleiner sein als im vorigen Falle, da in all den magnetischen Ebenen, die nicht mit der Ebene $I_0, H$ zusammenfallen, nur eine kleinere Komponente des angelegten Feldes wirksam ist, also die Ablenkung entsprechend geringer wird. Die Gleichungen der makroskopischen reversiblen Magnetisierung für die beiden Fälle ergeben sich aus einer von Weiss[1]) bereits angegebenen Gleichung, die er ableitet unter Zugrundelegung von Gleichung (4) für den Fall gleichmäßiger Verteilung von $I_0$ über die *Halb*kugel, d. h. das Ferromagnetikum befindet sich für $H = 0$ im Zustand der Sättigungsremanenz:

1. Keine magnetischen Ebenen:

$$I = I_\infty \left( \frac{1}{2} + \frac{2}{3 I_0 (N_1 - N_2)} H - \frac{6}{16 I_0^2 (N_1 - N_2)^2} H^2 + - \cdots \right). \quad (5)$$

2. Gleichmäßige Verteilung der magnetischen Ebenen:

$$I = I_\infty \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{3 I_0 (N_1 - N_2)} H - \frac{3}{16 I_0^2 (N_1 - N_2)^2} H^2 + - \cdots \right). \quad (6)$$

Das erste Glied der Gleichungen gibt den irreversiblen Magnetisierungszustand an (remanente Magnetisierung). Die folgenden Glieder liefern den Beitrag der reversiblen Magnetisierung und unterscheiden sich in den beiden Gleichungen um den Faktor 2.

Besonders einfach werden die Verhältnisse, wenn das lineare Glied zur Beschreibung des reversiblen Magnetisierungsvorganges ausreicht. Es ist dann wegen $I_\infty = I_0$ die reversible (differentielle) Suszeptibilität:

$$\varkappa_r = \frac{2}{3 (N_1 - N_2)} \quad (7a)$$

bzw.

$$\varkappa_r = \frac{1}{3 (N_1 - N_2)}. \quad (7b)$$

[1]) P. Weiss, Anm. 1, S. 155, erste Arbeit Gl. (11), S. 672.

So lange das lineare Glied der Gleichung (5) oder (6) ausreicht, die reversible Magnetisierung zu beschreiben, ist die reversible (differentielle) Suszeptibilität überhaupt für jeden magnetischen Zustand eine Konstante, d.h. es ist gleichgültig, ob wir uns auf der maximalen Schleife oder irgendeinem unsymmetrischen Ast oder auf der Nullkurve befinden. Die Linearität der makroskopischen reversiblen Magnetisierung bedeutet auch Linearität der reversiblen Magnetisierung der Elementarbereiche. Die beiden antiparallelen Lagen des Vektors $I_0$ eines Elementarbereiches sind dann gleichwertig. Das ist plausibel, da in den beiden Anfangslagen von $I_0$ das gleiche Drehmoment auftritt. Es wird dann, wenn die Ablenkung nur klein genug ist, ein gewisses $\Delta H$ in beiden Fällen das gleiche $\Delta I$ liefern.

Bisher betrachteten wir irreversible Sprungprozesse und reversible Drehung getrennt. Wenn sich beide Erscheinungen unabhängig voneinander überlagern, ist eine gleichzeitige Berücksichtigung auf einfache Weise möglich. Für den Fall $\varkappa_r = \text{const}$ gehen die nur durch irreversible Beiträge entstandenen Magnetisierungskurven der Fig. 4 durch eine Scherung parallel zur $I$-Achse in die allgemeine Form über, in der irreversible und reversible Magnetisierung enthalten sind. Der Grad der Scherung richtet sich nach der Größe von $\varkappa_r$. In den Weissschen Kurven der Fig. 1a ist die Scherung erkennbar, die den Charakter der Kurven nur unwesentlich beeinflußt.

*§ 3. Versuchsanordnung.* Die Magnetisierungsmessungen wurden durchweg an Drahtproben von 20 cm Länge und ungefähr 0,45 mm Durchmesser vorgenommen. Mit Rücksicht hierauf erfolgte die Dimensionierung der nachstehend beschriebenen magnetometrischen Anordnung.

Die Magnetisierung wurde mit einem *astatischen Magnetometer* punktweise gemessen; Einzelheiten der Konstruktion sind auf S. 166 beschrieben. Der Nadelabstand betrug 25 cm. Die Versuchsprobe lag in der ersten Gaußschen Hauptlage, in einem mittleren Abstand von 58 cm von der unteren Nadel. Der Quarzfaden war mit einer Direktionskraft gleich 0,2 CGS so bemessen, daß eine Probe von den oben angegebenen Dimensionen bei einer Magnetisierung $I = 250$ CGS einen Ausschlag von 75 Skalenteilen hervorrief. Die Empfindlichkeit wurde mit Hilfe einer Eichspule bestimmt, die einen Durchmesser von 5 mm und die gleiche Länge wie die Probedrähte (20 cm) hatte. Eine Kontrolle auf *ballistischem* Wege bestätigte das Ergebnis. Die ballistische Meßanordnung (Induktionsspule mit ballistischem Galvanometer) — die auch für die Magnetisierungsmessungen benutzt wurde, wenn es sich darum handelte, Diskontinuitäten in den Magnetisierungskurven festzustellen — wurde mit einem Gegeninduktionsnormal geeicht.

Die *Magnetisierungsspule*, von der eine gleiche vorhanden war zur Kompensation des Spulenfeldes am Orte des Magnetometers, hatte eine Länge von 55 cm und bestand aus sechs Lagen eines 1 mm starken emaillierten Kupferdrahtes. Der kleinste Durchmesser der Spule war 1,6 cm, der größte 3 cm.

Die Spulenkonstante betrug 69,04 Ø/Ampere. Ein doppelwandiges Messingrohr, auf das die Spule gewickelt war, diente zur Wasserkühlung. Kurzzeitige Belastungen bis zu 30 Ampere waren möglich.

Die Isolierschicht zwischen den einzelnen Lagen wurde mit spiralig aufgewickeltem Isolierband hergestellt. Dabei lag eine Windung ohne Lücke neben der anderen. Auf diese Weise bekamen auch noch die äußeren Lagen eine gute zylindrische Form. Drahtverbindungen wurden innerhalb der Wicklung sehr sorgfältig hergestellt, indem an den beiden Enden ein Gleichstromlichtbogen erzeugt wurde, der diese so miteinander verschweißte, daß die ehemalige Unterbrechungsstelle nur noch an der schadhaften Isolation zu erkennen war.

Die Magnetisierungsspulen lagen in Nord-Südrichtung, die Nadeln des Magnetometers in Ost-Westrichtung. Die induzierende Wirkung des Erdfeldes auf die Nadeln war daher Null. Doch bestand die Gefahr, daß Schwankungen der Erdfeldstärke und damit Schwankungen des auf die beiden Nadeln in verschiedenem Sinne ausgeübten Drehmoments eine gegenseitige Verdrehung und damit eine Störung der Kompensation bewirkten. Die Verbindungsstange der Nadeln mußte daher genügend starr sein.

Der *Feldstrom* konnte mit einem Flüssigkeitswiderstand kontinuierlich verändert werden. Der Widerstand hatte die von Forrer[1]) angegebene Form. In ein großes mit einer leitenden Flüssigkeit gefülltes Gefäß tauchen zwei Elektroden ein, an die die zur Verfügung stehende Spannung angelegt wird. Zwischen den beiden Elektroden ist ein weiteres Elektrodenpaar drehbar angeordnet. Mit diesem können alle Spannungen von Null bis zur maximalen abgegriffen werden. Das Flüssigkeitspotentiometer eignete sich nicht zur Entmagnetisierung mit Wechselstrom, da es, jedenfalls wenn Eisenelektroden und Leitungswasser verwendet wurden, einen schwachen nicht kontrollierbaren Gleichstrom lieferte, der sich dem Wechselstrom überlagerte. Der Widerstand mußte mit einer Kühlung versehen werden.

Die Magnetisierungsmessungen erstrecken sich im allgemeinen bis zu einem Felde von $H = 150$ Ø. Bei der Messung maximaler Schleifen wurde jedoch *wenigstens* bis $H = 500$ Ø ausgesteuert. Die Magnetisierungsspulen wurden in der Nullstellung des Magnetometers bei einer Stromstärke von 3 Ampere kompensiert. Bei einem Ausschlag von 100 Skalenteilen bewirkten die Spulenfelder bei 100 Ø einen zusätzlichen Ausschlag von + 7,3 oder — 7,3 Skalenteilen, je nach Richtung der Ablenkung, und bei bestimmter Ablenkung je nach Richtung des Spulenfeldes. Die deswegen anzubringende Korrektur ging linear mit der Größe der Ablenkung und des

[1]) R. Forrer, Journ. de phys. et le Radium (6) **10**, 247 bis 262, 1929 (S. 252).

Spulenfeldes. Demnach eliminierte sich der Fehler, wenn die Magnetisierung aus dem Mittel der Messungen zweier symmetrisch gelegener Punkte einer Magnetisierungsschleife bestimmt wurde.

Das Erdfeld von ungefähr 0,2 Ø wurde am Orte der Untersuchungsprobe durch eine besondere Spule kompensiert, die koaxial in der Magnetisierungsspule lag. Diese Erdfeldspule bestand aus einer Lage eines 0,3 mm starken emaillierten Kupferdrahtes. Länge der Spule 35 cm, Durchmesser 1 cm. Die Spulenkonstante von 37,19 Ø/Ampere kompensierte also mit ungefähr 5 mA das Erdfeld. Die kompensierende Stromstärke wurde nach einem später in § 6 zu besprechenden Verfahren bestimmt. Der Einfluß der Erdfeldspule auf das Magnetometer wurde wie bei der Magnetisierungsspule kompensiert.

Zum *Bau des Magnetometers* seien noch einige Angaben gemacht: Das Gestänge, welches in Fig. 8 schematisch wiedergegeben ist, war ganz aus Glas gearbeitet. Die Verbindung einzelner Teile geschah durch Verschmelzen des Glases. Am unteren Ende der Verbindungsstange der Nadeln befand sich ein Querstäbchen, das zur Dämpfung des Systems in ein Gefäß mit Öl eintauchte.

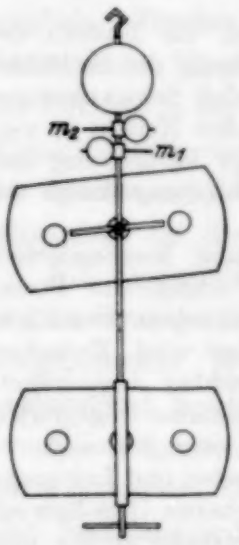


Fig. 8. Astatisches Magnetometersystem.

Die Kompensation der Nadeln (Rasierklingen) wurde auf folgende Weise erreicht: Die untere (Ablenkungs-) Nadel war um eine vertikale, die obere um eine horizontale Achse drehbar. Das System wurde zunächst auf eine ebene Unterlage (Marmorplatte) gelegt, wodurch die Nadeln sich in einer Ebene orientierten. Die untere Nadel wurde in dieser Lage fest mit dem Gestänge verkittet. Die obere Nadel, die ein etwas größeres Moment hatte als die untere, wurde nun um ihre horizontale Achse so gedreht, daß die Horizontalkomponenten der beiden Nadeln fast gleich wurden. Es zeigte sich, daß sich das resultierende magnetische Moment mühelos auf $^1/_2\,\%$ des Momentes einer Nadel herabdrücken ließ, d. h. von $M = 50$ auf $M = 0{,}25$. In dieser Lage wurde auch die obere Nadel starr mit dem Gestänge verbunden. Das restliche Moment $M = 0{,}25$ ergab also mit der Erdfeldstärke $H = 0{,}2$ Ø ein Drehmoment $M \,.\, H = 0{,}05$ CGS.

Für diese Justierung des Instrumentes wurde ein Quarzfaden verwendet, der das System gerade sicher trug. Er hatte eine Direktionskraft von 0,0002 CGS, hatte also keinen Einfluß auf die Stellung des Systems. (Für Messungen wurde ein Faden mit der Direktionskraft 0,2 CGS benutzt, siehe S. 164, 167.) Das restliche magnetische Moment $M = 0{,}25$ wurde durch zwei besondere Hilfsmagnete, je vom Moment 1, kompensiert ($m_1$, $m_2$, Fig. 8). Sie waren dicht über der oberen Nadel angebracht und um eine vertikale Achse mit zweckmäßiger Reibung drehbar. Die Länge dieser Hilfsmagnete war 15 mm, der Durchmesser 0,3 mm. Je nach der gegenseitigen Stellung der Hilfsmagnete lag also ihr resultierendes Moment zwischen $M = 0$ und $M = 2$. An den Hilfsmagneten waren kleine Spiegel befestigt. Mit Lichtzeiger und Skale ließen sich so sehr kleine Drehungen feststellen. Es gelang auf diese Weise leicht, das resultierende magnetische Moment der Hilfsmagnete um $\Delta M = 2{,}5 \,.\, 10^{-5}$ zu ändern. Hiermit wäre es

möglich gewesen, das resultierende Moment des ganzen Systems auf diesen kleinen Wert zu bringen, so daß das durch das Erdfeld ausgeübte Drehmoment den Wert $5 \cdot 10^{-6}$ CGS gehabt hätte, also noch klein gegen die Direktionskraft des schwächsten möglichen Fadens mit $2 \cdot 10^{-4}$ CGS gewesen wäre. Diese Empfindlichkeit ließ sich bei weitem nicht ausnutzen, weil ein astatisches Magnetometer stark auf Inhomogenitäten des Erdfeldes reagiert. Das Magnetometer stand in einem zu ebener Erde liegenden Saale, in dem viele Eisensäulen und vor allem mehrere große Elektromagnete vorhanden waren. Außerdem lag in einer Entfernung von 100 m eine häufig befahrene Strecke der Straßenbahn. Die Direktionskraft des Aufhängefadens wurde daher für Messungen auf 0,2 CGS gebracht. Dennoch zeigte sich, daß tagsüber Ausschläge des Instrumentes von 100 Skalenteilen die Regel waren. Zuverlässige Messungen waren nur nachts zwischen $2^1/_2$ und $4^1/_2$ Uhr zu erhalten, in einer Zeit, in der sowohl der Straßenbahnverkehr als auch der Straßenbahnbau vollständig ruhten und im Institut auch sonst nicht gearbeitet wurde. In dieser Zeit lagen die Nullpunktsverlagerungen während einer Meßreihe in der Größenordnung 0,1 Skalenteil, während der Gesamtzeit bei einem Skalenteil.

*§ 4. Symmetrische und unsymmetrische Magnetisierungsschleifen.* Mit der im vorhergehenden Paragraphen besprochenen Versuchsanordnung wurden zunächst an folgender Versuchsprobe Messungen vorgenommen. Ein gewöhnlicher im Zieheisen gezogener Ni-Draht wurde nach der Methode von Forrer[1]) durch Biegung verspannt, indem er in wenigen Windungen auf einen Zylinder von 5 mm Durchmesser gewickelt und dann in ein enganliegendes Kapillarrohr geschoben wurde. So erhielt er wieder die für eine magnetometrische Messung nötige gerade Gestalt.

Die in Fig. 9 durch kleine Kreise wiedergegebenen Meßpunkte liegen alle auf Kurven von einer charakteristischen Form. Auf ein fast achsenparalleles Kurvenstück folgt an einer Seite ein verhältnismäßig scharfer Knick mit anschließendem steilen Abfall. Es ist zunächst die maximale Schleife aufgenommen worden. Bei dieser wurde das Feld zwischen $\pm$ 1300 Ø variiert, so daß vorübergehend in ausreichender Annäherung Sättigungsmagnetisierung erreicht war. Die Messung ging bis 150 Ø (vgl. Fig. 10a), ist jedoch in Fig. 9 nur bis 30 Ø wiedergegeben. Magnetisierungsschleifen mit geringerer Aussteuerung des Feldes wurden nicht näher untersucht. Qualitativ ergab sich in Übereinstimmung mit dem bekannten Verhalten anderer Ferromagnetika, daß mit abnehmendem Maximalfeld sowohl die Höhe als auch die Breite der Schleife abnimmt; (vgl. § 6).

Die übrigen in Fig. 9 auf dem aufsteigenden Ast beginnenden Kurven sind unsymmetrische Schleifen erster Art, z. B. die Schleife ($H = -\infty$), $a$ und zurück $a - c - e - (H = -\infty)$. Von den unsymmetrischen Schleifen zweiter Art ist eine vorhanden, nämlich $a, c, d - d, g, b, a$. Es zeigte sich hier,

[1]) R. Forrer. Anm. 1. S. 165 (siehe S. 247).

daß man vom Ausgangspunkt $a$ aus nach Durchlaufen der unsymmetrischen Schleife innerhalb der Meßgenauigkeit wieder nach $a$ zurückkommt.

Vergleicht man die in Fig. 9 dargestellten Schleifen mit den von Ewing beobachteten (Fig. 1 b), so fällt sofort ihre weitaus bessere Annäherung an die Gestalt der von Weiss berechneten Schleifen (Fig. 1 a) in die Augen. Zu einem eingehenderen Vergleich der experimentellen und theoretischen

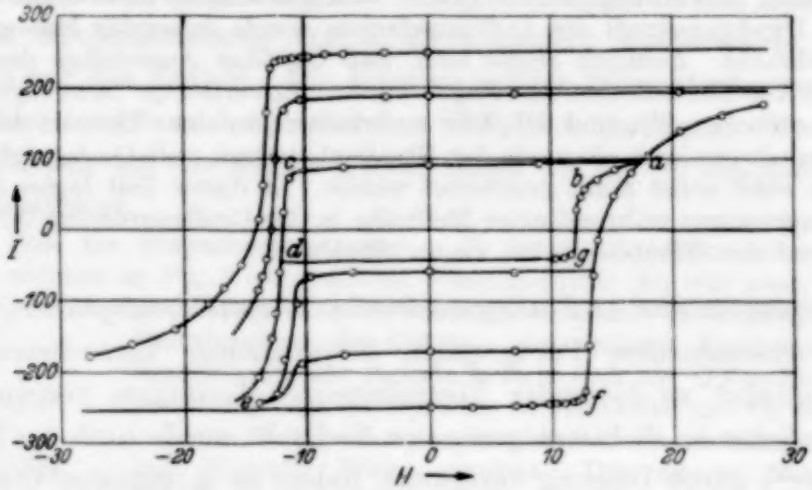



Fig. 9. Maximale Schleife, unsymmetrische Schleifen erster Art, unsymmetrische Schleife zweiter Art eines mechanisch vorbehandelten Ni-Drahtes.

Ergebnisse eignet sich in Verbindung mit Fig. 9 besser die Fig. 4. Um die Übereinstimmung hervorzuheben, sind bei einer unsymmetrischen Schleife erster Art und bei einer solchen zweiter Art entsprechende Punkte durch gleiche Buchstaben gekennzeichnet. Sieht man genauer zu, so fallen drei Unterschiede auf[1]):

1. Die geringe Neigung der horizontalen Stücke der beobachteten Schleifen gegen die Feldachse. Nach § 2 beruht diese Neigung auf dem reversiblen Magnetisierungsanteil, von dem die beobachteten Schleifen durch eine geeignete Scherung parallel zur $I$-Achse befreit werden können.

2. Die Knickstellen der beobachteten unsymmetrischen Schleifen liegen nicht bei ein und derselben Feldstärke. Die Verlagerung ist proportional der Magnetisierung und läßt sich, wenn auch zunächst nur formal, durch eine Scherung parallel zur $H$-Achse beseitigen. Die Ursache dürfte nach § 8 eine Wechselwirkung der Elementarbereiche sein (siehe auch S. 176).

3. Die Knickstellen der beobachteten unsymmetrischen Schleifen, insbesondere bei $b$ und $e$ (Fig. 9), sind abgerundet. Diese Tatsache ist für

[1]) Die Entmagnetisierung spielt bei dem Dimensionsverhältnis der Drahtproben 1 : 320 für diese Betrachtungen keine Rolle. Der Einfluß auf die ideale Magnetisierungskurve wird auf S. 175, 176 diskutiert.

die folgenden Betrachtungen von untergeordneter Wichtigkeit; die möglichen Ursachen werden in § 8 erörtert.

Die Ausführung der unter 1. und 2. besprochenen Scherungen verwandelt die beobachteten Schleifen in die in Fig. 10 wiedergegebenen korrigierten Schleifen. Die schwach gegen die $H$-Achse geneigten geradlinigen Stücke verlaufen jetzt achsenparallel und die Knickstellen liegen ziemlich

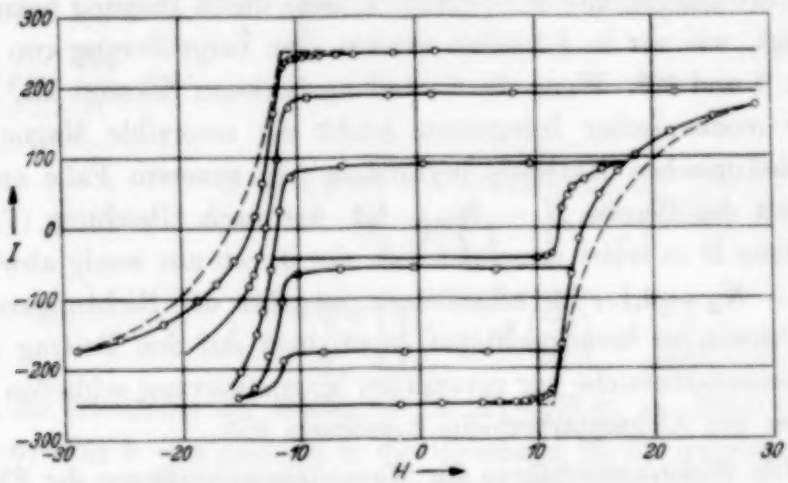



Fig. 10. Die in Fig. 9 dargestellten Messungen, durch Scherungen parallel zur $I$- und $H$-Achse befreit vom Anteil der reversiblen Magnetisierung und von der Wirkung des inneren Feldes.

genau bei der gleichen Feldstärke. Jetzt erst läßt sich das für die Elementarbereiche geltende kritische Feld $H_k$ ablesen. Man findet den Wert $H_k = 11{,}2$ Ø.

In der Fig. 10 ist auch die maximale Schleife der irreversiblen Magnetisierung gestrichelt eingezeichnet, die unter der Voraussetzung kugelsymmetrischer Richtungsverteilung der spontanen Magnetisierung der Elementarbereiche im Ausgangzustand des Materials berechnet wurde. Die theoretischen und experimentellen Schleifen der Fig. 10 sind in Fig. 10a bis zu einem Felde von 140 Ø ergänzt. Die unverkennbar vorhandenen Abweichungen sprechen im Sinne der Untersuchungen von Forrer, Becker und anderen dafür, daß infolge der mechanischen Beanspruchung des Materials eine Anisotropie der Richtungsverteilung vorhanden ist. Im nächsten Para-

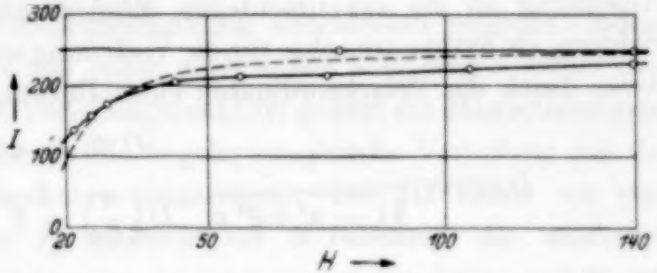



Fig. 10a. Ergänzung zu Fig. 10 für größere Felder.

graphen wird die in Frage stehende Richtungsverteilung aus dem Beobachtungsmaterial abgeleitet. Durch die Neigung der geradlinigen Schleifenstücke in Fig. 9 ist unmittelbar die reversible Suszeptibilität gegeben. Aus der Messung folgt hier $\mathrm{d}I/\mathrm{d}H = \varkappa_r = 0{,}16$, Gleichung (7a) und (7b) gestatten dann, die Konstante $N_1 - N_2$ der Elementarbereiche zu berechnen. Es ist aber zu bedenken, daß die Formeln (7a) und (7b) abgeleitet sind für eine Verteilungsdichte $D = \text{const}$. Unsere durch Biegung beanspruchte Probe zeigt, wie wir in § 5 sehen werden, eine Vergrößerung von $D$ in der Nähe von 0 und 90°. Wenn die Verteilungsfunktion bekannt ist, läßt sich mit Hilfe mechanischer Integration leicht die reversible Magnetisierung des makroskopischen Materials bestimmen. In unserem Falle ergab sich nun anstatt des Wertes $N_1 - N_2 = 4{,}2$, der nach Gleichung (7a) unter der Annahme $D = \text{const}$ errechnet war, der davon nur wenig abweichende Wert $N_1 - N_2 = 4{,}1$. Im allgemeinen ist aber die Richtungsverteilung der $I_0$-Vektoren zu berücksichtigen, wenn man auf den Beitrag der einzelnen Elementarbereiche zur reversiblen Magnetisierung schließen und die Konstanten der Elementarbereiche berechnen will.

*§ 5. Die Richtungsverteilung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche.* Die Richtungsverteilung der Vektoren $I_0$ der Elementarbereiche im magnetisch neutralen Ausgangszustand des Materials ist nach § 2 maßgeblich für die Gestalt der aus irreversiblen Prozessen aufgebauten technischen Magnetisierungskurve. Für die Verteilungsfunktion $D = \text{const}$ erhielten wir die in Fig. 4 dargestellten theoretischen Kurven, deren mangelhafte Übereinstimmung mit der Erfahrung in § 4 aufgezeigt wurde.

Es bestehen keine Schwierigkeiten, Magnetisierungskurven auch für den Fall anisotroper Richtungsverteilung zu berechnen. Dabei ist es in Anlehnung an die experimentellen Möglichkeiten zweckmäßig, die Feldrichtung als Symmetrieachse für die Verteilung anzunehmen. $D$ sei beispielsweise durch die Polarkoordinaten eines Rotationsellipsoids gegeben:

$$D(\varepsilon) = \frac{b}{\sqrt{1 - \alpha^2 \cos^2 \varepsilon}} \qquad \begin{matrix} D(0) = a & a > b \\ D\left(\frac{\pi}{2}\right) = b & \alpha^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2}. \end{matrix}$$

Die Vektoren $I_0$ sind demnach in der *Feldrichtung gehäuft*. Bei gegebener Größe der Sättigungsmagnetisierung $I_\infty$ ist die Größe von $a$ und $b$ festgelegt durch das Integral über die Kugel:

$$I_\infty = \int_K D(\varepsilon)\, \mathrm{d}K = 4\pi b \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \varepsilon}{\sqrt{1 - \alpha^2 \cos^2 \varepsilon}}\, \mathrm{d}\varepsilon$$

und ergibt:

$$I_\infty = \frac{4\pi b}{\alpha} \arcsin \alpha. \tag{8}$$

Diese Formel gestattet $a$ und $b$ für jede Exzentrizität der Ellipse zu berechnen. Die Magnetisierung ergibt sich aus

$$I = 4\pi \int_0^\varepsilon D(\varepsilon) \sin\varepsilon \cos\varepsilon \, \mathrm{d}\varepsilon.$$

Da $\cos\varepsilon = \frac{H_k}{H}$, ist:

$$I = 4\pi b \int_{H_k}^{H} \frac{\mathrm{d}H}{H^3 \sqrt{1 - \alpha^2 \left(\frac{H_k}{H}\right)^2}};$$

$$I = \frac{4\pi b}{\alpha^2} \left[ \sqrt{1 - \alpha^2 \left(\frac{H_k}{H}\right)^2} - \frac{b}{a} \right]. \tag{9}$$

Dies ist die Gleichung der Nullkurve für $H_k \leqq H \leqq \infty$. Für $0 \leqq H \leqq H_k$ ist $I = 0$. Für $b = a$ geht (9) in die Gleichung (2) für kugelsymmetrische Verteilung über. $H \to \infty$ liefert die Remanenz:

$$I_R = \frac{4\pi a b}{a + b}. \tag{10}$$

Die Suszeptibilität ist an der Knickstelle $H_k$:

$$\varkappa_{H_k} = \frac{4\pi a}{H_k}.$$

Es läßt sich also durch die Größe von $a$ oder die Exzentrizität der Verteilungsellipse jede Größe der Steilheit an der Knickstelle erreichen. In Fig. 11 ist unter I die Verteilungsfunktion anschaulich gemacht, indem ihr Wert von einem Kreise aus radial nach außen aufgetragen wurde (wie in Fig. 5 und 6). Zu dieser Verteilungsfunktion gehört die Magnetisierungskurve I. Unter II ist nochmals die kugelsymmetrische Verteilung mit der zugehörigen Magnetisierungskurve eingetragen. Bei III haben wir eine bevorzugte *Verteilung* der $I_0$ *senkrecht zur H-Richtung*, die wiederum ellipsoidisch angenommen ist:

$$\left.\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{b}{\sqrt{1 + \beta^2 \cos^2\varepsilon}} \quad D(0) = a \quad b > a \\ & \quad D\left(\frac{\pi}{2}\right) = b \quad \beta^2 = \frac{b^2 - a^2}{a^2}, \\ I_\infty &= \frac{4\pi b}{\beta} \ln\left(\beta + \sqrt{1 + \beta^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Für die Nullkurve gilt:

$$I = \frac{4\pi b}{\beta^2}\left[\frac{b}{a} - \sqrt{1+\beta^2\left(\frac{H_k}{H}\right)^2}\right] \quad H_k \leqq H \leqq \infty. \tag{12}$$

$$I_R = \frac{4\pi a b}{a+b}. \tag{13}$$

Die Kurven I und III unterscheiden sich von der normalen II im wesentlichen dadurch, daß I größere Remanenz hat und der aufsteigende Ast

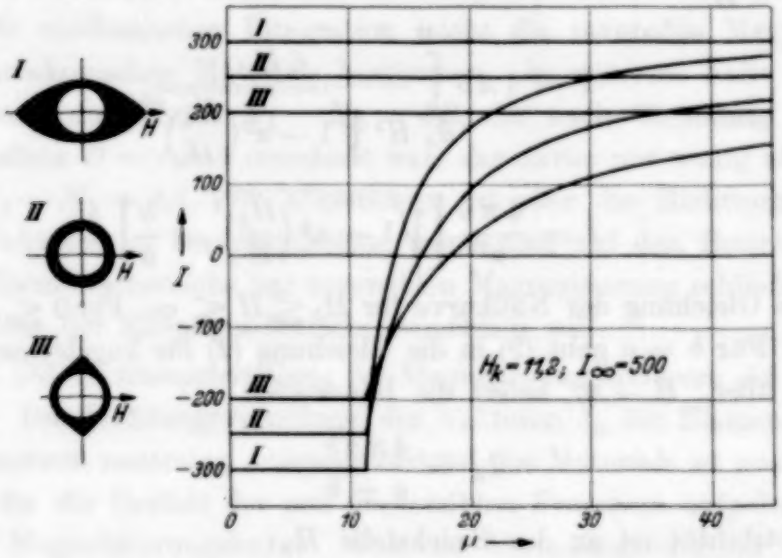



Fig. 11. Theoretische maximale Schleifen bei verschiedener Richtungsverteilung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche.
I Häufung in Feldrichtung. II Kugelsymmetrische Verteilung. III Häufung senkrecht zur Feldrichtung.

sich schneller der Sättigung nähert; III dagegen hat kleinere Remanenz und langsamere Annäherung an die Sättigung.

Ebenso wie sich eine Magnetisierungskurve aus einer gegebenen Verteilungsfunktion berechnen läßt, leitet sich auch umgekehrt aus einer Magnetisierungskurve die Verteilungsfunktion ab. Führen wir für die Funktion $D(\varepsilon)$

$$D'(\varepsilon) = 2\pi \sin\varepsilon \cdot D(\varepsilon)$$

ein, so ist $D'(\varepsilon)$ ein Maß für alle unter dem Winkel $\varepsilon$ zur Feldrichtung liegenden Elementarbereiche. Die Magnetisierung ist dann gegeben durch das Integral:

$$I = 4\int_0^{\varepsilon} D'(\varepsilon)\cos\varepsilon \,\mathrm{d}\,\varepsilon.$$

Daraus folgt:

$$D'(\varepsilon) = \frac{1}{4\cos\varepsilon}\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}\varepsilon} = \left(\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}H}\right)_{H=\frac{H_k}{\cos\varepsilon}} \cdot \frac{H_k \sin\varepsilon}{4\cos^3\varepsilon}.$$

Mit dieser Gleichung bestimmen wir im Anschluß an Forrer[1]) $D'(\varepsilon)$ für die Versuchsprobe, indem wir $\mathrm{d}I/\mathrm{d}H$ aus den in Fig. 10 wiedergegebenen Magnetisierungskurven entnehmen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte der Verteilungsfunktion sind in Fig. 12 eingezeichnet und durch eine Kurve verbunden. Für größere Werte von $\varepsilon$ streuen die Punkte in zunehmendem Maße, da für die dementsprechend größeren Werte von $H$ die Bestimmung von $\mathrm{d}I/\mathrm{d}H$ unzuverlässig wird und dazu noch durch die dritte Potenz des kleinen Wertes von cos $\varepsilon$ dividiert wird. In der gleichen Fig. 12 sind die Funktionen $D'(\varepsilon)$ für die drei in Fig. 11 gezeichneten Kurven I, II, III mit gleichen Bezeichnungen eingetragen. Während bei II Kugelsymmetrie von $D$ vorausgesetzt ist, hat I eine Häufung der Elementarbereiche in Richtung des Feldes, III eine solche senkrecht zum Feld. Dieser Unterschied kommt in den Kurven deutlich zum Ausdruck. Für unser experimentell untersuchtes Material ergibt sich, daß $D'(\varepsilon)$ zwischen 0 und 36° größer, zwischen 36 und 80° kleiner als bei kugelsymmetrischer Verteilung ist und für Winkel größer als 80° wieder beträchtlich darüber hinauswächst. Eine Kontrolle der Berechnung ist dadurch gegeben, daß das Integral über $D'(\varepsilon)$ den Wert von $I_\infty$ ergeben muß. Der Wert $D'(90^0) = 740$ ist so bestimmt worden.

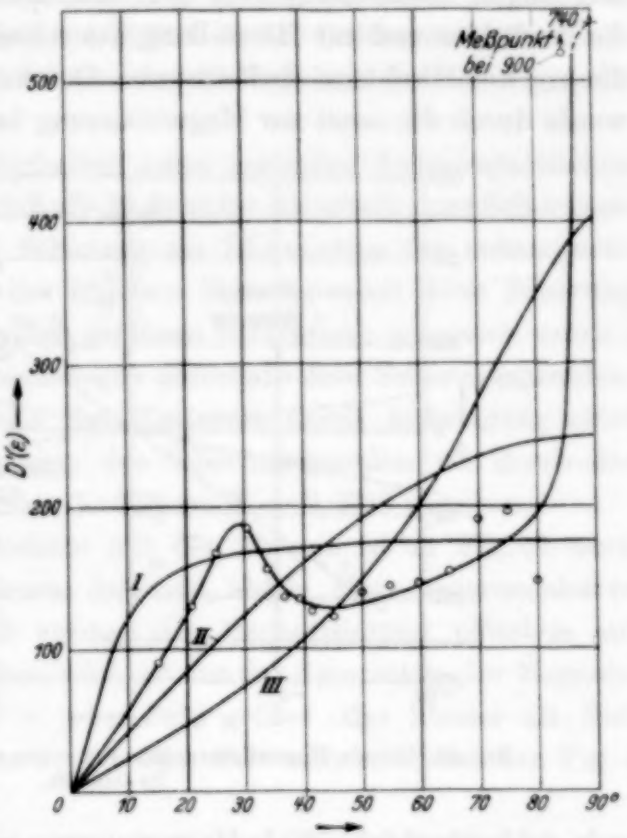



Fig. 12. Vergleich zwischen den Messungen der Fig. 10, 10a und den theoretischen Kurven der Fig. 11 in bezug auf die Richtungsverteilung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche.

[1]) R. Forrer, Anm. 1, S. 165 (siehe S. 254).

*§ 6. Die ideale Magnetisierungskurve.* Überlagert man einem konstanten magnetisierenden Gleichstromfeld jeweils ein Wechselstromfeld, dessen Scheitelamplitude stetig bis auf Null abnimmt, so gelangt man zu Punkten der *idealen Magnetisierungskurve*. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den in § 4 untersuchten Ni-Draht führte zu den in Fig. 13 durch kleine Kreise dargestellten Punkten. Man beachte, daß die Meßpunkte in einem sehr engen Feldstärkebereich um Null herum liegen. Zur Kompensation des Erdfeldes und zur Herstellung des schwachen Gleichstromfeldes diente die in § 3 beschriebene Erdfeldspule. Der entmagnetisierende Wechselstrom wurde durch die sonst zur Magnetisierung benutzte Spule geschickt. Trägt

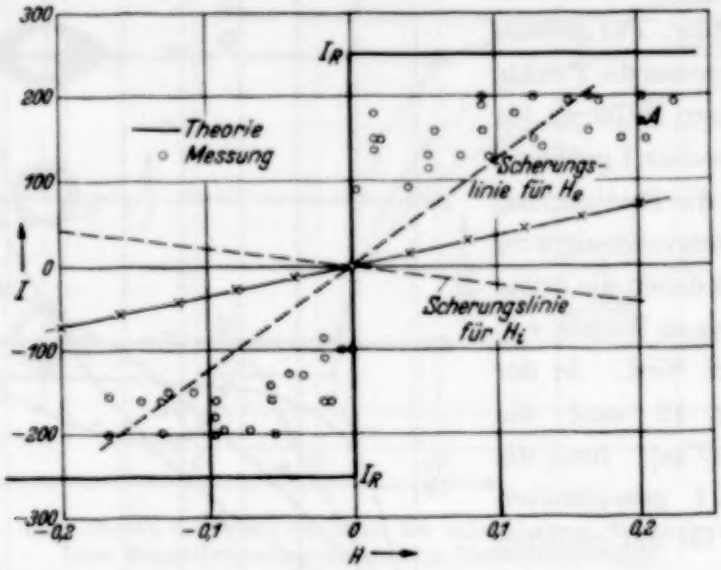



Fig. 13. Ideale Magnetisierungskurve eines mechanisch vorbehandelten Ni-Drahtes.

man die beobachtete ideale Magnetisierung in Abhängigkeit von der Stromstärke in der Erdfeldspule auf, so zeigt sich — unabhängig davon, ob die Magnetisierung vorher positiv oder negativ war — bei einer bestimmten Stromstärke ein plötzlicher Wechsel des Vorzeichens der Magnetisierung. Berechnet man die dieser Stromstärke entsprechende Feldstärke, so kommt man auf die Größe der Horizontalkomponente des Erdfeldes. Da Erdfeld und Spulenfeld entgegengesetzt gerichtet waren, hatte die wahre Feldstärke also den Wert Null, wie es in Fig. 13 gezeichnet worden ist. (Hierdurch ist das in § 3 angekündigte Verfahren gegeben, nach welchem die Stromstärke zur Kompensation des Erdfeldes bestimmt wurde.) Die beobachteten Werte beim Übergang von positiver zu negativer Magnetisierung liegen in den Grenzen 0,02 Ø um einen Mittelwert. Woher die Streuung der Werte kommt, ist nicht näher untersucht worden. Zu einem großen Teil dürfte sie auf eine zeitliche Änderung der Intensität des Erdfeldes zurück-

zuführen sein, da die Beobachtungen, wie schon erwähnt, in einem magnetisch gestörten Raum gemacht wurden.

Zur weiteren Kontrolle wurde die ideale Magnetisierungskurve an gewöhnlichem *weichen Eisen* aufgenommen und die scheinbare Feldstärke bestimmt, bei der die Magnetisierung das Vorzeichen wechselt. Innerhalb der oben angegebenen Grenzen stimmte auch hier der Nullpunkt mit dem Mittelwert überein. Diese Meßpunkte sind in Fig. 13 durch Kreuze angedeutet. Durch die Unsicherheit von 0,02 Ø in der Bestimmung des Nullpunktes der Abszisse wird aber das interessante Ergebnis der Messung nicht beeinflußt.

Im Vergleich mit dem Verhalten eines normalen ferromagnetischen Materials sollte man erwarten, daß alle Meßpunkte unterhalb einer Scherungslinie liegen, die den Grad der Scherung zur Elimination des entmagnetisierenden Feldes angibt. (Bei der früheren Messung spielt diese Scherung keine Rolle, da in einem wesentlich größeren Feldbereich gemessen wurde.) Die Meßpunkte des weichen Eisens liegen unterhalb ihrer Scherungsgeraden. Für unsere Ni-Probe würde eine Art Hysterese durch Anbringung einer Scherung entstehen. Die Neigung der Scherungsgeraden ist durch das Dimensionsverhältnis des Drahtes 1 : 320 zu $N = 0{,}0008$ gegeben.

Zum Vergleich des Ergebnisses mit der Theorie ist in Fig. 13 auch die aus der Weissschen Theorie folgende ideale Magnetisierungskurve eingezeichnet. Im Felde Null springt die Magnetisierung plötzlich auf Null. Daß der Wert Null erhalten wird, ist aus der Symmetrie der Magnetisierungskurve verständlich. Für jedes Feld größer oder kleiner als Null haben wir die volle Remanenz $I_\infty/2$. Dies läßt sich an Hand der Fig. 4 einsehen.

Wir führen den Beweis an einem speziellen Beispiel durch, das ohne weiteres auch den allgemeinen Fall darstellt. Nehmen wir ein Gleichstromfeld von $-2$ Ø an, so durchlaufen wir bei einem starken Wechselfeld die maximale Schleife. Bei abnehmendem Wechselfeld macht sich schließlich die Unsymmetrie bemerkbar. Das gesamte Feld geht im angenommenen Falle nach kleineren positiven und größeren negativen Werten Die Magnetisierung wird also auf der positiven Seite zuerst abnehmen, d. h. wir werden nicht ganz bis zur Sättigung kommen, sondern nur bis zu einem Punkte *a* des aufsteigenden Astes. Alle Lagen des Punktes *a* auf dem aufsteigenden Ast sind für die folgende Betrachtung gleichwertig. Nehmen wir z. B. den Punkt *a* der Fig. 4, so muß hier das Wechselfeld den Wert $\pm 19$ Ø haben, damit der Punkt *a* erreicht wird. Bei negativem Feld kommen wir dann zum Punkte *h*, d. h. wir bewegen uns von *e* bis *h* auf der Sättigungsschleife. Dies ist wesentlich. Auch bei bis auf *Null* abnehmendem

Wechselfeld wird das eine Ende der nacheinander beschriebenen Schleifen immer auf der maximalen Schleife liegen bleiben. Wir durchlaufen dauernd unsymmetrische Schleifen erster Art.

Hierbei wird jetzt auch erkennbar, warum wir im Experiment nicht die volle Remanenz erhielten (Fig. 13). Die Punkte *e* und *h* der Fig. 4 würden nämlich in den experimentellen Kurven der Fig. 9 nicht auf der maximalen Schleife liegen, weil dort die Ecke bei *e* nicht vorhanden ist. Es tritt also sozusagen eine teilweise Entmagnetisierung ein, da unsere Ni-Probe nur angenähert die Eigenschaften besitzt, welche die Theorie voraussetzt.

Wenn an der Messung in Fig. 13 nicht noch die oben erwähnte Scherung zur Elimination des entmagnetisierenden Feldes anzubringen wäre, befänden sich Experiment und Theorie in befriedigender Übereinstimmung. Wie aus den § 4 und 8 hervorgeht, werden die experimentellen Ergebnisse vollständiger erklärt, wenn wir in die Theorie ein „*inneres Feld*" einführen. Hier sei nur gesagt, daß es ebenso wie das *entmagnetisierende* Feld proportional der Magnetisierung ist ($H_i = N_i \cdot I$), ihr aber *gleichgerichtet* ist. Während der Entmagnetisierungsfaktor $N$ gleich 0,0008 ist, hat die Konstante des inneren Feldes $N_i$ bei der vorliegenden Versuchsprobe den Wert 0,0068. Das innere Feld hebt das entmagnetisierende Feld auf, und zwar zeigt sich experimentell, daß das entmagnetisierende Feld gerade kompensiert und nicht etwa überkompensiert wird, wie das der Größe des inneren Feldes nach zu erwarten wäre. Das läßt sich bis zu einem gewissen Grade plausibel machen. In Fig. 14 ist die theoretische ideale Kurve bei den verschiedenen Feldern gezeichnet. Fig. 14a zeigt (wie Fig. 13) die ideale Kurve für den Fall, das das magnetisierende Feld gleich dem außen angelegten ist, $H_a = H$, Fig. 14b bei Anwesenheit des entmagnetisierenden Feldes $H_e$ und Fig. 14c für das innere Feld $H_i$. Im letzten Falle ist auch die Ordinate gestrichelt eingezeichnet, da für $H = 0$ auch bei einem inneren Feld die ideale Kurve theoretisch nur den Wert Null annehmen kann. Dies folgt daraus, daß durch eine Scherung die Symmetrie der Magnetisierungsschleifen nicht aufgehoben wird und daher der Entmagnetisierungsvorgang der gleiche

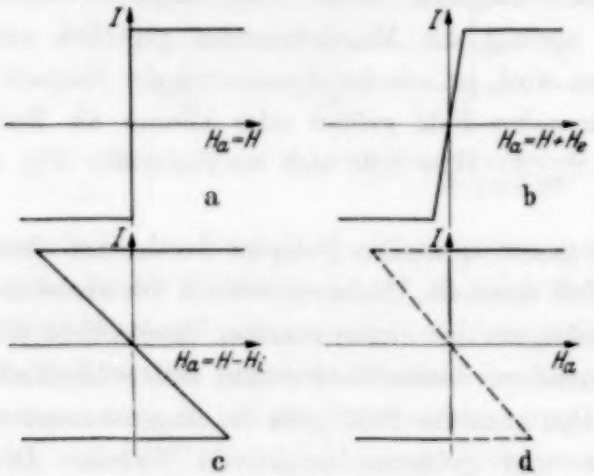



Fig. 14. Die theoretische ideale Magnetisierungskurve nach Weiss unter dem Einfluß des entmagnetisierenden Feldes und des inneren Feldes.

ist wie bei Abwesenheit des inneren Feldes. Da also für $H = 0$ der Wert $I = 0$ erreicht wird, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die in Fig. 14d gestrichelt eingezeichneten Stücke der idealen Kurve experimentell nicht realisierbar sind. Es bleibt damit die ausgezogene Kurve in Fig. 14d übrig, mit der die beobachteten Meßpunkte im Prinzip verträglich sind. Wir erhalten danach genau die ideale Kurve Fig. 14a wieder, wenn das innere Feld absolut größer ist als das entmagnetisierende. An der Messung darf deshalb keine Scherung angebracht werden.

Es ist interessant, mit einem im Verhältnis zur Frequenz des Wechselstromes langsam schwingenden Magnetometer zu verfolgen, wie die Magnetisierung sich ändert, wenn wir bei abnehmendem Wechselfeld einem Punkte der idealen Kurve zustreben. In Fig. 15a ist das Ergebnis aufgezeichnet. Der Punkt der idealen Kurve, der hier erreicht wurde, ist der in Fig. 13 mit $A$ bezeichnete. Danach hatten wir ein konstantes Gleichstromfeld von 0,202 Ø. Schalten wir nun ein starkes Wechselfeld ein, so wird das Magnetometer keinen Ausschlag zeigen, da das starke Wechselfeld durch das verhältnismäßig schwache Gleichstromfeld nicht unsymmetrisch wird und der Ni-Draht daher gleich stark in beiden Richtungen magnetisiert wird. Gehen wir nun allmählich zu kleineren Amplituden über, so tritt zunächst langsam, dann schneller ein Ausschlag ein, der von einem gewissen Wechselfeld ab nahezu konstant bleibt. In Fig. 15a ist als Abszisse der Scheitelwert des Wechselfeldes aufgetragen, als Ordinate die mittlere Magnetisierung, die der Ausschlag des Magnetometers angibt. Bei einem Wechselfeld von 13 Ø ist also der endgültige Zustand schon nahezu erreicht. Dieses Verhalten wird an Hand der Fig. 4 verständlich. Für Felder unterhalb 13 Ø bewegen wir uns auf dem mittleren fast horizontalen Teil einer unsymmetrischen Schleife hin und her. Eine Änderung der Magnetisierung tritt nicht mehr ein. Für eine gute Entmagnetisierung ist es also wichtig, daß das Wechselfeld gerade in dem Gebiet oberhalb 13 Ø möglichst ideal abnimmt. Dieses konnte experimentell mit großer Genauigkeit erreicht werden. Der Wechselstrom für das Wechselfeld wurde einem dem Gumlich-Rogowskischen Gerät nachgebauten Transformator entnommen, dessen Sekundärspule mit Hilfe eines Elektromotors langsam und gleichmäßig relativ zur Primärspule bewegt werden konnte. Trotzdem ergab sich nur die geringe Entmagnetisierung.

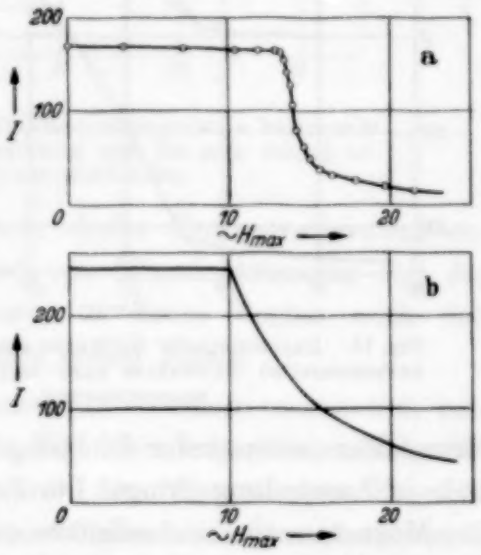



Fig. 15. Mittlere Magnetisierung in Abhängigkeit von der Stärke des einem konstanten Gleichstromfeld überlagerten Wechselfeldes. a Beobachtung, b Theorie.

Die in Fig. 15a dargestellte experimentelle Kurve läßt sich auch theoretisch ableiten. Dabei ergibt sich unter den Voraussetzungen für die Kurven in Fig. 4 die in Fig. 15b dargestellte Kurve. Wie wir oben sahen, werden bei abnehmendem Wechselfeld fortlaufend unsymmetrische Schleifen erster Art durchlaufen. Somit entspricht es der Messung mit dem Magnetometer, wenn wir für eine

bestimmte Größe des Wechselfeldes immer den Mittelwert der Magnetisierung für die dazu gehörige unsymmetrische Schleife bilden. Durch die Mitte zwischen ihrem größten und kleinsten Magnetisierungswert ist dieser Mittelwert gegeben. Fig. 15b ist auf diese Weise gewonnen.

*§ 7. Die Nullkurve.* Nach dem im Zusammenhang mit der idealen Magnetisierungskurve geschilderten Verhalten der Versuchsprobe ist eine Entmagnetisierung praktisch unmöglich. Dementsprechend stößt die Beobachtung der Nullkurve auf Schwierigkeiten, weil der Ausgangszustand nicht in der üblichen Weise durch Wechselfelder abnehmender Amplitude hergestellt werden kann. Die Theorie liefert zwar für $H = 0$ die Magnetisierung $I = 0$, doch ergibt sie für jeden noch so kleinen Wert der Gleichstromfeldstärke die volle Remanenz. Die Feldstärke $H = 0$ in streng mathematischem Sinne ist aber experimentell nicht realisierbar und es erscheint deswegen einleuchtend, daß auch die Magnetisierung $I = 0$ nicht erreichbar ist.

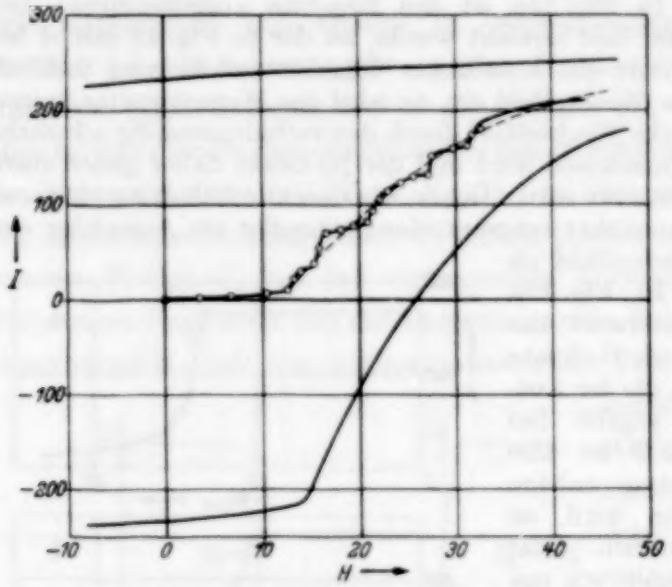



Fig. 16. Experimentelle Nullkurve eines mechanisch vorbehandelten Ni-Drahtes nach stufenweiser Entmagnetisierung.

Es ist jedoch ohne weiteres möglich, einen Entmagnetisierungsvorgang schrittweise durchzuführen, indem man systematisch vorgeht und geeignet gewählte Gleichstromfelder wechselnder Richtung und schrittweise abnehmender Amplitude in Anwendung bringt. Die Feldamplituden werden so bemessen, daß das Magnetometer eine schrittweise Abnahme der Magnetisierung anzeigt.

An einem weniger idealen Material als dem im vorigen benutzten wurden die in Fig. 16 dargestellten Magnetisierungskurven erhalten. Das Material wurde mit einem in fünf Perioden auf Null abnehmenden Wechselfeld entmagnetisiert. Als Nullkurve ergibt sich dann die eingezeichnete Treppenkurve. Man erkennt in den fünf Stufen der Nullkurve deutlich den vorausgegangenen Entmagnetisierungsvorgang wieder.

Die Theorie zeigt in Fig. 17 dasselbe. Es ist die maximale Schleife eingezeichnet, außerdem, in $a$ beginnend, lang-gestrichelt der Verlauf eines solchen Entmagnetisierungsvorganges: die Magnetisierung nimmt um gleiche Beträge bis auf Null ab. Die Nullkurve ist dann durch die kurz-

gestrichelte treppenförmige Kurve gegeben. Zum Vergleich ist die Nullkurve nach idealer Entmagnetisierung ebenfalls eingezeichnet. Man sieht, daß diese und die kurz-gestrichelte Kurve im Mittel zusammenfallen. Entsprechend können wir in Fig. 16 aus der experimentellen Treppenkurve

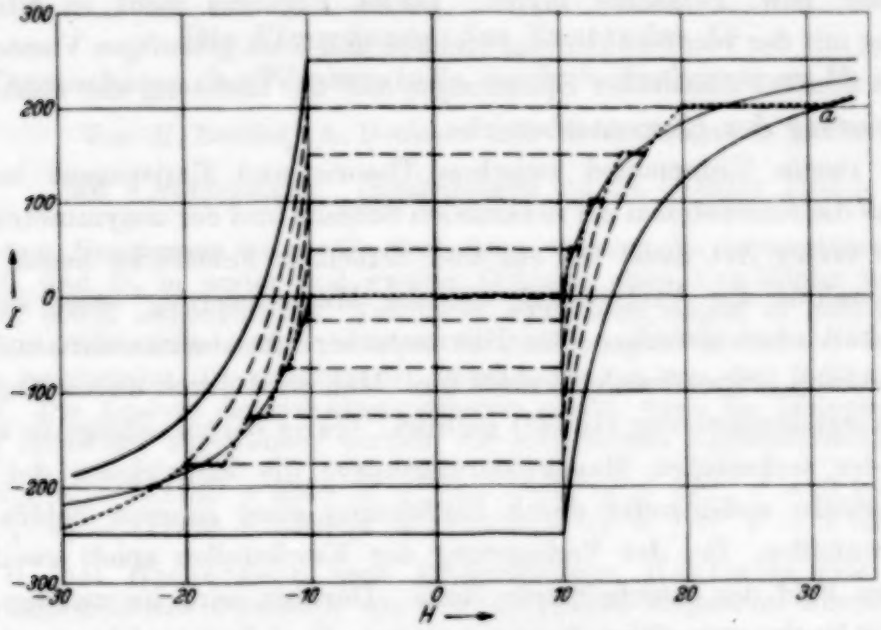



Fig. 17. Verlauf einer stufenweisen Entmagnetisierung (bei a beginnend) nach der Theorie von Weiss (lang-gestrichelt) und die sich danach ergebenden Nullkurven (kurz-gestrichelt).

näherungsweise auch die Nullkurve nach idealer Entmagnetisierung erhalten. Sie ist gestrichelt eingezeichnet. In Übereinstimmung mit der Theorie hat die experimentelle Nullkurve in ihrem Beginn auch den anfänglichen geradlinigen Verlauf bis zum ersten Knick.

*§ 8. Ergebnis der Untersuchung.* Messungen an einem mechanisch vorbehandelten Nickeldraht ergaben die in Fig. 9 wiedergegebenen Magnetisierungskurven. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Magnetisierungskurven von Weiss (Fig. 1a) ist auffallend. Insbesondere wurde noch für die Nullkurve (§ 7) und die ideale Kurve (§ 6) gezeigt, daß alle in der durch die maximale Schleife begrenzten magnetischen Zustandsebene darstellbaren Magnetisierungsvorgänge qualitativ mit den Aussagen der Theorie übereinstimmen. Die Untersuchung machte ein näheres Eingehen auf die Weisssche Theorie nötig. Die dabei verwendete schematische Darstellung (Fig. 5 und 6) bietet die Möglichkeit, die irreversiblen Magnetisierungsvorgänge anschaulich zu verfolgen.

Die bei einem eingehenderen Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse zutage tretenden Unterschiede weisen auf notwendige Ergänzungen der Theorie hin. Erstens verlangt die Gestalt

der Magnetisierungskurven die Annahme einer Störung der kugelsymmetrischen Verteilungsdichte der magnetischen Vorzugsrichtungen der Elementarbereiche. Für die Versuchsprobe ergab sich eine Häufung der Elementarbereiche mit Vorzugsrichtungen, die Winkel von 0 und $90^0$ mit der Draht- bzw. Feldachse bilden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der von Becker begründeten und jetzt geläufigen Vorstellung über den Einfluß elastischer Spannungen auf die Richtung der spontanen Magnetisierung der Elementarbereiche.

Der zweite Unterschied zwischen Theorie und Experiment besteht darin, daß die Knickstellen der maximalen Schleife und der unsymmetrischen Schleifen erster Art nicht bei ein und derselben Feldstärke liegen. Die Proportionalität der Verlagerung mit der Magnetisierung weist auf die Wirksamkeit eines zwischen den Elementarbereichen wirkenden und der Magnetisierung proportionalen Feldes hin. Man wird durch dieses Ergebnis auf die Vorstellungen von Gans[1]) geführt. Gans berücksichtigt in seiner Theorie der technischen Magnetisierungskurve die Einwirkung der Elementarbereiche aufeinander durch Einführung eines inneren Feldes und eines Streufeldes. Bei der Verlagerung der Knickstellen spielt zweifellos das innere Feld die entscheidende Rolle. Darüber wird im zweiten Teil der Arbeit noch zu sprechen sein.

Eine dritte Unstimmigkeit zeigt der Verlauf der Magnetisierungskurven im Bereich der Knickstellen. Die Theorie ergibt eine *unstetige* Änderung der Suszeptibilität. Die beobachtete stetige Änderung ist verständlich, wenn man annimmt, daß die kritische Feldstärke $H_k$ nicht für alle Elementarbereiche genau gleich ist, sondern um einen häufigsten Wert schwankt und dadurch die Schärfe des Knickes verwischt. Für die Weisssche Theorie war die Konstanz von $H_k$ eine der wesentlichen Voraussetzungen. Eine experimentelle Bestätigung der Theorie wird man daher nur von einem Material erwarten können, das diese Bedingung weitgehend erfüllt. Im gleichen Sinn wie eine nichteinheitliche kritische Feldstärke $H_k$ wirkt das Ganssche Streufeld, auf das ebenfalls im zweiten Teil zurückzukommen ist.

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für die Anregung zum Bau des verwendeten Magnetometers und die Bereitstellung der Mittel des Institutes. Herrn Prof. Dr. W. Schütz bin ich für die Überlassung des Themas der Arbeit und für die ständige Anteilnahme an ihrem Fortgang zu Dank verpflichtet.

[1]) R. Gans, Schr. d. Königsberger Gelehrten Gesellschaft II, 6, 1929/30. S. 59 bis 79.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

# Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. II. [1]).

## Die Einordnung des Zustandes $D$ ins Termschema des Wasserstoffs, nach Aufnahmen an $H_2$ und $D_2$.

Von **H. Beutler, A. Deubner** und **H.-O. Jünger** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1935.)

**Auf dem Kontinuum einer He-Entladung werden die Absorptionsspektren des $H_2$ und $D_2$ in erster und zweiter Ordnung eines 1 m-Gitters im Gebiet 900 bis 600 Å aufgenommen. Die $(D \leftarrow A)$-Banden zeigen in *para*-$H_2$ völlig aufgelöste Rotationsstruktur; in $D_2$ ist die Auflösung auf die höheren Rotationsterme beschränkt. Die Kanten der Banden werden von den $R(0)$-Linien gebildet. Die Analyse der Schwingungsserien ergibt, wenn die Isotopieregeln in erster Näherung angewendet werden, die empirischen Kantenformeln:**

$$H_2: \nu_0 = 111849 + 2315\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 59{,}25\ (v' + \tfrac{1}{2})^2; \quad v' = 3 \text{ bis } 10.$$
$$D_2: \nu_0^i = 112428 + 1652\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 30{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2; \quad v' = 4 \text{ bis } 11.$$

**Für $H_2$ hat Richardson nach Beobachtungen Hopfields eine ähnliche Schwingungsformel vermutet, die von Hopfield abgelehnt wurde. — Die Schwingungsfolgen sind in $H_2$ erst von $v' = 3$, in $D_2$ erst von $v' = 4$ an zu beobachten. Nur diese Terme liegen energetisch oberhalb der photochemischen Zerfallsgrenze $H_2 \rightarrow H + H^*$ (bzw. $D_2 \rightarrow D + D^*$), und ihre Rotationsterme können prädissoziieren. Die zugehörigen Absorptionslinien sind stark verbreitert und werden erst dadurch bei dem beschränkten Auflösungsvermögen des Spektrographen erkennbar. Innerhalb der Schwingungsserien findet keine sprunghafte Intensitätsverstärkung der Absorption an den Stellen statt, wo die Zerfallsgrenze überschritten wird. — Der Zustand $D$ ist mit $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ des $H_2$ (bzw. $D_2$) zu bezeichnen und fügt sich ausgezeichnet in das Termschema ein. Der Versuch, für diesen Zustand eine in beiden Gasen gültige Schwingungsformel aufzustellen, die den Isotopieregeln streng gehorcht, liefert die Kantenformeln:**

$$H_2: \nu_v = 111859 + 2316{,}0\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 60{,}75\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}1667\ (v' + \tfrac{1}{2})^3.$$
$$D_2: \nu_v^i = 112485 + 1638{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 30{,}405\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}0591\ (v' + \tfrac{1}{2})^3$$

**und für $K' = 0$: $\nu_e\,(H_2) = 113973\ \mathrm{cm}^{-1}$; $\nu_e\,(D_2) = 114000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Diese Formeln stimmen mit den Beobachtungen nicht völlig überein, was verständlich ist, da auch die übrigen bekannten Schwingungsfolgen des $H_2$ nur schlecht durch Polynomformeln dargestellt werden. — Die neuen, von Richardson in Emission gefundenen Schwingungsterme passen schlecht in unsere Analyse; $v' = 3$ wird versuchsweise als $v' = 1$ des Zustandes $4p\pi\,{}^1\Pi_u$ gedeutet.**

---

[1]) I. siehe H. Beutler, ZS. f. phys. Chem. (B) **29**, 315, 1935: Die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls $H_2$, aus der Rotationsabhängigkeit des Beginns des ultravioletten Kontinuums bestimmt (im folgenden als Teil I zitiert).

*Die Schwierigkeiten bei der Einordnung des D-Zustandes.*

1930 hat J. J. Hopfield[1]) ein neues Absorptionssystem in $H_2$ aufgefunden, das er „$D \leftarrow A$" genannt hat. Es besteht aus acht Banden im Gebiet von 840 bis 770 Å, die nach langen Wellen zu abschattiert sind. Für die Kanten gibt er die Wellenlängen und die Schwingungsformel an:

$$\nu = 119241 + 1900\, v' - 59{,}524\, v'^2, \qquad (1)$$

worin $\nu$ die reziproken Wellenlängen der Kanten in $cm^{-1}$, $v'$ die Quantenzahlen 0, 1, 2, . . ., 7 der Schwingungszustände im angeregten Zustand „$D$" bedeuten. Im „$D$"-System ist eines der beiden (1 $s$)-Elektronen des $H_2$ zum dreiquantigen Zustand angeregt, wie Hopfield aus der (extrapolierten) Konvergenz der $v'$-Terme zu dem Energieniveau für die Dissoziation in ein normales und ein dreiquantig angeregtes H-Atom ableitete. Die Konvergenzstelle des „$D$"-Zustandes ist also gut an das $H_2$-Termschema angeschlossen. Große Schwierigkeiten bereitet aber die Deutung des zugrunde liegenden Elektronenterms, denn der gefundene Zustand $v' = 0$ ist kaum in das Gesamtschema des $H_2$-Moleküls einzuordnen. Richardson[2]) hebt folgende Schwierigkeiten hervor:

1. Die Dissoziationsenergie des $D$-Zustandes beträgt nach der Formel Hopfields nur 1,872 Volt, während für die gut bekannten drei- oder höherquantigen Zustände des $H_2$ die Dissoziationsenergie durchweg bei 2,5 bis 2,7 Volt liegt.

2. Nach der hohen Absorptionsintensität des $D$-Systems geurteilt, ist es der Term $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$. Aber der Betrag des Schwingungsquants $\omega_0 = 1900\ cm^{-1}$ (nach Hopfield) liegt nicht zwischen den Werten $\omega_0 = 2380$ für $1\,s\,2\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ und $\omega_0 = 2235$ für ${}^2\Sigma_g^+$ des $H_2^+$, ein Verhalten, das von den gut bekannten Serien der angeregten Elektronenterme in $H_2$ und $He_2$ abweicht.

3. Bildet man Rydberg-Serien aus den angeregten $H_2$-Termen, die zum Grundzustand des Molekülions $H_2^+$ ($v' = 0$) konvergieren, so sind die effektiven Quantenzahlen $n^*$:

$$\text{für } 2\,p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+ \colon\ n^* = 1{,}79$$
$$\text{und für } 2\,p\pi\,{}^1\Pi_u \colon\ n^* = 2{,}07,$$
$$\text{dagegen für } D \colon\ n^* = 4{,}54.$$

---

[1]) J. J. Hopfield, Nature **125**, 927, 1930. — [2]) O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, Yale University Press, New Haven 1934, S. 97 bis 98 und 303 bis 305.

Der Wert $v' = 0$ von Hopfield liegt also viel zu hoch und ist nicht in eine dieser Serien einzufügen.

Dieses abnorme Verhalten veranlaßt Richardson zu der Vermutung, daß der niedrigste von Hopfield angegebene Schwingungsterm bereits mit $v' = 3$ zu bezeichnen sei. Er gibt für den $D$-Zustand die Formel

$$\nu = 113008 + 2257\, v' - 59{,}524\, v'^2 \qquad (2)$$

an, welche für die Schwingungsterme $v' = 3, 4, 5, \ldots, 10$ die gleichen Werte liefert, die sich aus der Hopfieldschen Formel (1) für die Zahlen $v' = 0, 1, 2 \ldots 7$ ergaben. Durch diese Annahme rückt also Richardson den Ursprung des „$D$"-Termes um drei Schwingungsquanten tiefer. Die oben erwähnten Anomalien dieses Terms verschwinden dann. Die Dissoziationsenergie steigt auf 2,64 Volt (nach der Extrapolationsformel berechnet), der Rydberg-Nenner sinkt von $n^* = 4{,}538$ auf 3,08 (im Vergleich zu $n^* = 2{,}08$ für $1s\,2p\pi\,{}^1\Pi_u$), und das neue Grundschwingungsquant $\omega_0' = 2257$ liegt zwischen 2380 für $1s\,2p\pi\,{}^1\Pi_u$ und 2235 für $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+$ des $H_2^+$. Richardson meint, daß dieser abgeänderte $D$-Term das nächsthöhere Glied $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ (oder auch $3p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$) in einer Rydberg-Serie ist, die sich an den bekannten „$C$"-Term $2p\pi\,{}^1\Pi_u$, den oberen Term der Werner-Banden (bzw. an den „$B$"-Term $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$, den oberen Term der Lyman-Banden) anschließt, und die zu $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+$ des $H_2^+$ konvergiert. Richardson bevorzugt $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ gegenüber $3p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$ zur Erklärung des $D$-Systems, weil in diesem letzteren Falle die Zahl der ausfallenden Schwingungsterme viel größer sein müßte (da dann $n^*$ kleiner zu erwarten ist), weil ferner die Werte für $\omega_0$ und $x_0\omega_0$ damit besser übereinstimmen, und weil endlich zu vermuten ist, daß $2p\pi\,{}^1\Pi_u$ stärker mit dem Grundterm $1s\sigma\,{}^1\Sigma_g^+$ kombinieren kann als $2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$ (in Analogie zu Übergängen $\Sigma \to \Sigma$ und $\Pi \to \Sigma$ im Triplettsystem des $H_2$). Richardson glaubt, daß die fehlenden Schwingungsterme $v' = 0$ bis 2 übersehen wurden, „zum Teil, weil sie von der intensiven kontinuierlichen Absorption überlagert werden, die in diesem Gebiet anwesend ist, und zum Teil, weil sie mit den höheren Schwingungszuständen der $C \leftarrow A$-Banden vermischt sind."

Dieser Begründung kann nicht zugestimmt werden: Das Kontinuum erstreckt sich von 845 Å nach *kurzen* Wellen zu, und gerade und nur in seinem Bereich sind die ($D \leftarrow A$)-Banden gut entwickelt. Oberhalb von 845 Å liegen allerdings die ($C \leftarrow A$)-Übergänge. Sie sind aber in dem kritischen Bereich 885 bis 850 Å, in dem die fehlenden Banden zu erwarten sind, ohne wesentliche Absorptionsintensität von $v'' = 0$ aus, nur im Gebiet 1009 bis 950 Å ($v' = 0$ bis 3) sind sie — in völliger Analogie zu der

Intensitätsverteilung in Emission[1]) — gut entwickelt. Eine Überlagerung käme viel stärker durch die Lyman-Banden ($B \leftarrow A$) zustande.

In einer späteren Notiz[2]) gibt Richardson an, neue Kombinationsbanden zwischen niedrigeren (als den von Hopfield beobachteten) Schwingungstermen des $D$-Zustandes und dem $X$-Term[3]) des $H_2$ gefunden zu haben. Außer vom bekannten Term $v' = 3$ habe er von dem neuen $v' = 2$ (der Formel 2) und vielleicht auch von $v' = 1$, dagegen noch nicht von $v' = 0$ Banden erhalten. Daraus gewinnt er neue Konstanten für den $D$-Term, die in (3) wiedergegeben sind, im Vergleich zu den früheren Werten (3a):

$$\nu_0 = 11267;\ n^* = 3{,}12;\ \omega_0 = 2300; \tag{3}$$

$$\nu_0 = 11560;\ n^* = 3{,}08;\ \omega_0 = 2257.\ x_0\omega_0 = 59{,}5. \tag{3a}$$

Hopfield[4]) hat nach einer Prüfung seiner Platten die Hypothese von Richardson abgelehnt. „Die Deutung paßt nicht zu den Absorptionsbeobachtungen, wenn normales spektroskopisches Verhalten in diesem Falle herrscht. Keine neuen Absorptionsbanden dieses Systems sind dafür beweisend, die vom Verfasser (Hopfield) früher angegebene Schwingungsanalyse abzuändern. Das ($D \leftarrow A$)-System, eines der stärksten im $H_2$-Molekül-Spektrum, scheint daher im gegenwärtigen Termschema des $H_2$ ungedeutet zu bleiben."

Ein Blick auf die Fig. 2, die das Absorptionssystem wiedergibt[5]), zeigt die überragende Intensität der von Hopfield entdeckten Banden (bei kleinem $H_2$-Druck), so daß die Ablehnung der Hypothese von Richardson anscheinend gerechtfertigt ist.

*Besonderheiten in der Lage des D-Zustandes.*

Die beobachteten Banden $D \leftarrow A$ liegen genau in dem Spektralgebiet, das von der kontinuierlichen Absorption des $H_2$ bedeckt wird. Die diskreten Banden treten bei 838,6 Å, 825,8 Å ... 771,3 Å auf (vgl. Tabelle 1), und die kontinuierliche Absorption[6]) erstreckt sich von 845,5 Å nach kurzen Wellen zu. Die von Hopfield beobachtete Schwingungsserie bildet also

---

[1]) C. R. Jeppesen, Phys. Rev. **44**, 165, 1933. — [2]) O. W. Richardson, Nature **135**, 99, 1935. — [3]) Den $X$-Zustand deutet Richardson, abweichend von Weizel, als Term $1s\,2s\,{}^1\Sigma_g^+$. W. Weizel, ZS. f. Phys. **65**, 456, 1930. — [4]) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **47**, 788, 1935. — [5]) Oder auch auf Fig. 2 in Teil I. — [6]) G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926; Phys. Rev. **39**, 400, 1927; vgl. auch K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, S. 118, Leipzig, Th. Steinkopff, 1933; ferner Teil I.

eine selektive Absorption auf dem „Hintergrunde" der kontinuierlichen Absorption, sie wird bei geringen Schichtdicken des $H_2$ erkennbar.

Die physikalische Bedeutung dieser optischen Überlagerung ist in Fig. 1 dargestellt: Das Absorptionskontinuum im $H_2$ schließt sich den Schwingungsserien-Grenzen der zweiquantig (elektronenmäßig) angeregten Zustände an (besonders intensiv an $2\,p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$). Es bedeutet die photochemische Zerlegung eines im Grundzustand befindlichen $H_2$-Moleküls in ein normales und ein angeregtes $(2\,n)$-H-Atom. Die diskreten Terme des $D$-Systems,

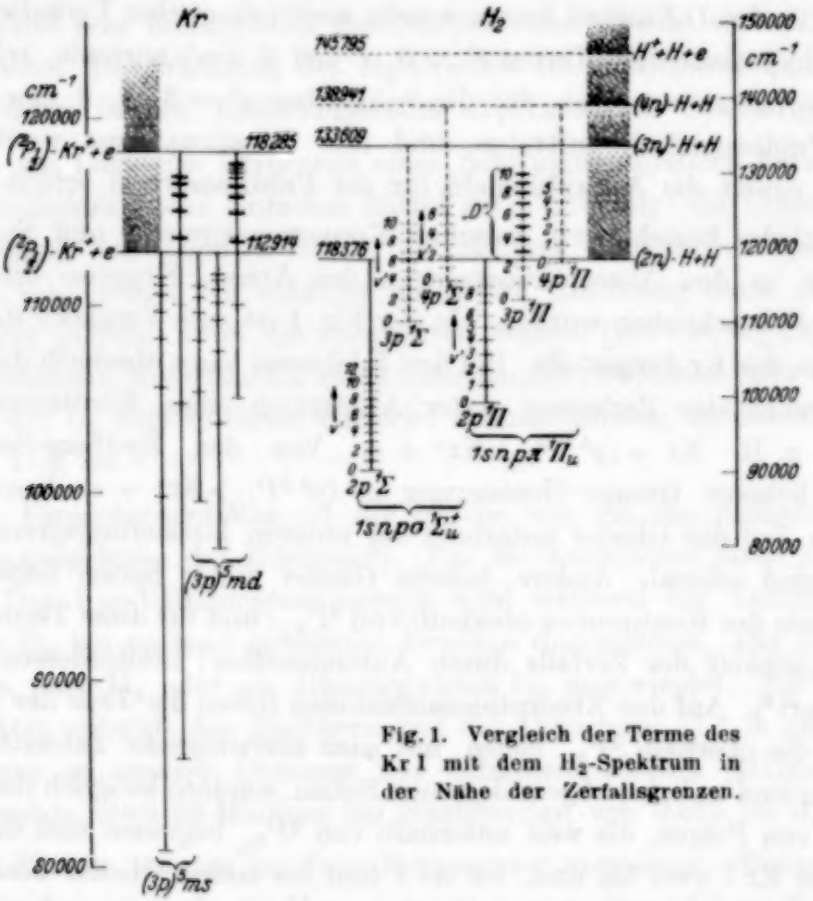



**Fig. 1. Vergleich der Terme des Kr I mit dem $H_2$-Spektrum in der Nähe der Zerfallsgrenzen.**

**Links sind die in Kr I durch Absorption erreichbaren Terme gezeichnet. An die beiden Grenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ schließen sich Kontinua an. Die oberhalb $^2P_{3/2}$ liegenden Terme sind infolge der Zerfallsmöglichkeit in $Kr^+ + e$ (*Autoionisierung*) verbreitert, ihre Absorptionslinien sind besonders intensiv. — Rechts sind obere Terme der Absorptionsserien des $H_2$ gezeichnet. Zur Grenze H + (2 n)-H laufen die Schwingungsfolgen der Elektronenzustände $2\,p\,{}^1\Sigma_u$ („$B^{\prime\prime}$") und $2\,p\,{}^1\Pi_u$ („$C^{\prime\prime}$"); an sie schließt sich ein Kontinuum aus der photochemischen Zerlegung an. Ein Teil der Schwingungsfolgen, die zu der *höheren* Grenze H + (3 n)-H laufen, liegt oberhalb der unteren Grenze, und kann deshalb zerfallen (*Prädissoziation*). Die Terme, z. B. $v' = 3$ bis 10 für („$D^{\prime\prime}$") $3\,p\,\pi\,{}^1\Pi_u$, sind verbreitert, die zu ihnen führenden Absorptionslinien erscheinen besonders stark auf den Platten.**

**Beobachtete scharfe Terme sind schwach, diffuse Terme stark ausgezogen. Berechnete Terme sind (sämtlich) gestrichelt. — Die beiden Spektren Kr I und $H_2$ sind in verschiedenen Maßstäben gezeichnet.**

die in der gleichen Höhe über dem Grundzustand des $H_2$-Moleküls liegen, können strahlungslos in das Kontinuum übergehen, d. h. sie können prädissoziieren. Infolge dieser Zerfallsmöglichkeit wird die Lebensdauer dieser diskreten Terme stark abgekürzt und ihre energetische Breite entsprechend vergrößert. Dadurch wird bei geringem spektralen Auflösungsvermögen die Erkennbarkeit ihrer Absorptionswirkung erheblich gesteigert.

Sämtliche Schwingungsterme, die Hopfield beobachtete, liegen in diesem Gebiet, werden also verbreitert. Falls aber der Schwingungsbandenzug nach der Hypothese Richardsons [Formel (2)] gebaut ist (vgl. Fig. 1), *besteht für den D-Zustand kein normales spektroskopisches Verhalten*: für die neuen, hypothetischen Terme $v' = 0$, 1 und 2 sind normale, scharfe Rotationsterme zu erwarten, für die bekannten $v' = 3$, 4, 5 usw. dagegen kann Prädissoziation auftreten, und ihre Rotationsterme werden diffus sein — soweit die Auswahlregeln für die Prädissoziation erfüllt sind.

Ähnliche Beziehungen zwischen Konvergenzgrenzen und Serienfolgen bestehen in den Absorptionsspektren des Argon, Krypton und Xenon, die hier [1]) beschrieben wurden. In der Fig. 1 ist zum Vergleich das Bogenspektrum des Kr dargestellt. Bei den Edelgasen kann oberhalb der unteren Seriengrenze eine Zerlegung unter Absorption eines Kontinuums stattfinden, z. B. $Kr \rightarrow (p^5\,{}^2P_{3/2})\text{-}Kr^+ + e$. Von den Rydberg-Serien, die zu der höheren Grenze (Ionisierung in $(p^5\,{}^2P_{1/2})\text{-}Kr^+ + \epsilon$) konvergieren, liegt ein Teil der Glieder unterhalb der unteren Ionisierungsgrenze. Diese Terme sind schmal. Andere, höhere Glieder dieser Serien liegen jedoch im Gebiete des Kontinuums oberhalb von ${}^2P_{3/2}$, und für diese Terme besteht die Möglichkeit des Zerfalls durch Autoionisation; infolgedessen sind sie verbreitert [2]). Auf den Absorptionsaufnahmen treten die *Teile* der Rydberg-Folgen, die oberhalb ${}^2P_{3/2}$ liegen, mit *ganz überwiegender Intensität* auf — trotzdem sind es keine abgeschlossenen Serien, sondern lediglich die höheren Glieder von Folgen, die weit unterhalb von ${}^2P_{3/2}$ beginnen und dort schon viele (bei Kr I zwei bis drei, bei Ar I fünf bis sechs) Glieder besitzen. In Absorption lassen sich diese scharfen Glieder erst bei großen Schichtdicken nachweisen.

Ganz analog sind in $H_2$ die von Hopfield gefundenen Banden ($D \leftarrow A$) die „intensivsten des gesamten Absorptionsspektrums". Sie beginnen dicht oberhalb der niedrigsten (optischen) Zerfallsgrenze. Entsprechend dem Verhalten bei den Edelgasen könnte der Zustand $D$ noch niedrigere, unter-

---

[1]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **93**, 177, 1935. — [2]) Die unsymmetrische Form dieser Linien wurde von U. Fano, Nuovo Cim. **12**, 1, 1935, gedeutet.

halb der Zerfallsgrenze liegende Schwingungsterme (z. B. $v' = 0, 1, 2$ nach Richardson) besitzen, die im Absorptionsspektrum kaum zu bemerken sind[1]).

Deshalb ist eine neue experimentelle Untersuchung angebracht.

*Experimentelles.* Analog zu dem bei den Edelgasen benutzten Verfahren könnte man versuchen, durch Vergrößerung der absorbierenden Schicht die Serienterme aufzusuchen, die vielleicht unterhalb der Zerfallsgrenze liegen. Da jedoch zu dieser Grenze zwei Schwingungsserien mit ihrer Rotationsstruktur konvergieren, müßten die neuen Linien auf dem Untergrunde eines sehr linienreichen Bandenspektrums gesucht werden. Außerdem bereitet die Erhöhung des $H_2$-Druckes im Absorptionsraum infolge der Diffusion in den Entladungsraum experimentelle Schwierigkeiten[2]).

Um die Lage des Ursprungs eines Schwingungssystems festzustellen, steht ein anderes, sehr einfaches Mittel zur Verfügung: die Untersuchung des gleichen Schwingungssystems an *isotopen Molekülen*. Eine solche Analyse wird schon bei mäßiger spektraler Auflösung dann eindeutige Ergebnisse liefern, wenn die reduzierten Massen $[\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)]$ der verglichenen Molekülarten stark voneinander abweichen. Der Vergleich von $H_2$ mit $D_2$ liegt in dieser Hinsicht überaus günstig, da das Verhältnis $\mu : \mu' = 1 : 2$ ist.

Die *Versuchsanordnung* ist die gleiche wie für die Aufnahmen der Absorptionsspektren der Edelgase[3]). Das He-Kontinuum dient als Lichtquelle. Der 1 m-Vakuumspektrograph wird während der Aufnahme von $H_2$ bzw. $D_2$ bei passend gewählten Drucken durchströmt. Der $H_2$ wurde dabei als *para*-$H_2$ oder als Gleichgewichts-$H_2$ angewendet. Ein Spiegelmetallgitter entwirft das Spektrum mit der Dispersion 17,5 in erster oder 8,75 Å/mm in zweiter Ordnung auf Schumann-Platten (Hilger). Belichtet wurde etwa 30 Minuten bei Spaltbreiten von 0,015 bis 0,025 mm.

Die Platten wurden im Zeiss-Komparator vermessen. Einige scharfe Linien der Lyman-Serie des H- und des D-Atoms, ferner Linien des Ne I[4]), O I und C I[5]) dienten als Wellenlängennormalen, je nachdem, welche gerade aus den Verunreinigungen scharf und in geeigneter Intensität auf den Platten erschienen.

---

[1]) Aus dieser Erwägung waren die Versuche an $H_2$ und $D_2$ schon in Angriff genommen (vgl. ZS. f. Phys. **93**, 189, 1934), bevor die Vermutung Richardsons (in seiner Monographie) erschien. — [2]) Vgl. Teil I, S. 321. — [3]) Siehe auch Teil I. — [4]) J. C. Boyce, Phys. Rev. **46**, 378, 1934. — [5]) J. C. Boyce u. C. A. Rieke, ebenda **47**, 653, 1935.

Bei der Auswertung wurden im wesentlichen die Aufnahmen in zweiter Ordnung berücksichtigt; es wurden sechs Aufnahmen von $H_2$ und von $D_2$ in verschiedenen Höhen durchgemessen; die Genauigkeit erreicht etwa $\pm$ 0,03 Å (entsprechend 5 $cm^{-1}$) bei gut definierten Absorptionslinien. Bei Überlagerung durch andere Absorptionslinien oder gar durch Emissionslinien sinkt die Genauigkeit stark ab.

*Ergebnis.* In Fig. 2 ist die Vergrößerung von zwei Aufnahmen[1]) auf derselben Platte wiedergegeben: das obere Spektrum zeigt die Absorption des $H_2$, das untere die des $D_2$.

Die Rotationsstruktur ist in $H_2$ aufgelöst, in $D_2$ dagegen nur für größere $K$-Werte, da hier (infolge der doppelten Masse) die Rotationskonstante $B_v$

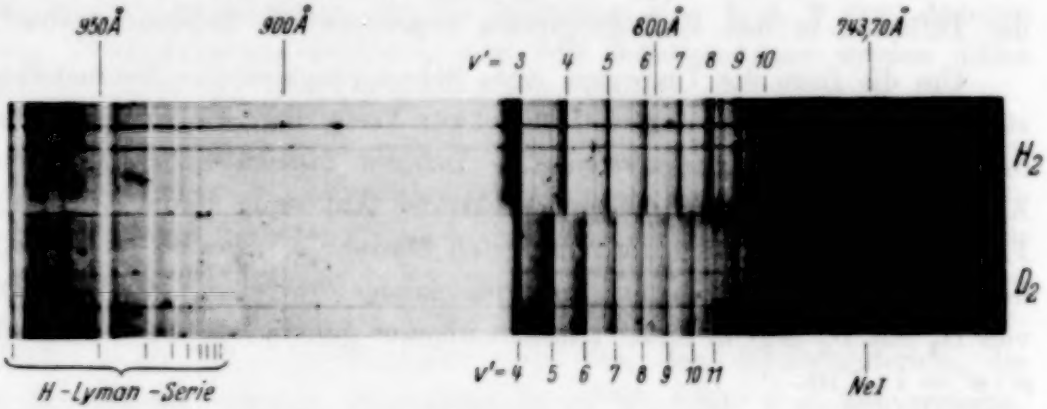



Fig. 2. Absorptionsspektren des $H_2$ und $D_2$ im Gebiet 900 bis 750 Å. Die Kanten der Banden des ($D \leftarrow A$)-Systems sind mit der $v'$-Numerierung versehen, die aus der Anwendung der Isotopie-Regeln folgt. — Die hellen Linien sind Emissionslinien des H-Atoms (Lyman-Serie) und des Ne I. — Die Absorptionslinien sind dunkel.

nur die Hälfte des Wertes von $H_2$ beträgt. Die Analyse der Rotationsstruktur wurde durchgeführt. In $H_2$ dienten zur einwandfreien Identifizierung der Rotationsterme die Vergleichsaufnahmen in *para*-$H_2$ und in ($^3/_4$ *ortho*- + $^1/_4$ *para*)-$H_2$. In $D_2$ wäre dieses Verfahren weniger ergiebig gewesen: der Anteil der *geradz*ahligen Rotationsterme beträgt im Gleichgewichts-$D_2$ schon 67 % und kann durch Abpumpen über gekühlter Kohle bei $-253^0$ C bis auf 97 % gesteigert werden. Bei $H_2$ wird dagegen durch diese Behandlung die häufigere, zu 75 % vorhandene *ortho*-Komponente auf 0,2 % herabgedrückt. In Anbetracht der geringen Mengen $D_2$, die zur Verfügung standen, wurde deshalb auf diese Methode verzichtet.

Die *Einzelheiten der Rotationsanalyse* werden in Kürze mitgeteilt werden. Es ergibt sich mit Sicherheit, daß in den Teilbanden des ($D \leftarrow A$)-

[1]) Zur Reproduktion wurde eine Aufnahme in erster Ordnung gewählt, weil die zweite Ordnung durch Überlagerung von Emissionslinien unübersichtlicher ist.

Systems $Q$-Zweige vorhanden sind und daß ihre Linien $P(1)$ und $Q(0)$ ausfallen. Daraus folgt, daß der obere Term den Elektronenzustand $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ hat, was auch Richardson für wahrscheinlicher hielt. Wir nehmen aus der Rotationsanalyse vorweg, daß die kurzwellige Kante jeder Teilbande von der Linie $R(0)$ gebildet wird. Da das Trägheitsmoment im Grundterm $v''=0$ des $1s\,{}^1\Sigma_g^+$ nur etwa die Hälfte von jenem im angeregten Term $3p\,{}^1\Pi_u$ beträgt, laufen alle Zweige ohne Umkehrstelle ausschließlich nach langen Wellen zu.

Die Vermessung der Bandenkanten ergibt also die $R(0)$-Linien des Absorptionssystems, d. h. die Terme $K_d'=1$ der oberen Schwingungszustände, bezogen auf $K''=0$ des Grundzustandes $1s\,{}^1\Sigma_g^+$ ($v'=0$). In $H_2$ sind diese Linien eben von den benachbarten $R(1)$-Linien getrennt, und in *para*-$H_2$ können die $R(0)$-Linien infolge der verschwindenden Intensität der $R(1)$-Linien (*ortho*-$H_2$) gut vermessen werden. In $D_2$ dagegen fließen die $R(0)$ mit den $R(1)$-Linien und häufig noch mit den $R(2)$-Linien zusammen. Die Messung der Kanten ist deswegen in $D_2$ nicht mit der Genauigkeit auszuführen, die in $H_2$ erreicht wird.

In der Tabelle 1 sind für $H_2$ die Wellenlängen $\lambda$ der Kanten im Vergleich zu den älteren Werten von Hopfield angegeben, außerdem die

Tabelle 1. Absorptionsbanden in $H_2$

| $n$ | $v'$ | $R(0)$-Linien $\lambda_{beob}$ | Kanten $\lambda$ Hopfield | $\nu_{beob}$ | $\nu_{ber}$ nach (4a) oder nach (9) $-\nu_{beob}$ | $\nu_{ber}$ nach (11) $-\nu_{beob}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3 | 838,74 Å | 838,62 Å | 119 227 $cm^{-1}$ | − 1 | + 1 |
| 1 | 4 | 826,00 | 825,85 | 121 066 | + 1 | 0 |
| 2 | 5 | 814,42 | 814,32 | 122 787 | + 2 | 0 |
| 3 | 6 | 803,92 | 803,86 | 124 390 | + 3 | + 2 |
| 4 | 7 | 794,41 | 794,23 | 125 880 | − 1 | + 2 |
| 5 | 8 | 785,81 | 785,75 | 127 257 | − 11 | + 1 |
| 6 | 9 | 778,25 | 778,18 | 128 494 | 0 | + 27 |
| 7 | 10 | 771,49 | 771,35 | 129 619 | + 6 | + 54 |

Tabelle 2. Absorptionsbanden in $D_2$.

| $n'$ | $v'$ | Kanten $\lambda_{beob}$ | $\nu_{beob}$ | $\nu_{ber}$ nach (4b) oder nach (10) $-\nu_{beob}$ | $\nu_{ber}$ nach (12) $-\nu_{beob}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4 | 838,62 Å | 119 243 $cm^{-1}$ | + 1 | + 4 |
| 1 | 5 | 829,24 | 120 592 | − 1 | − 4 |
| 2 | 6 | 820,51 | 121 876 | + 1 | − 10 |
| 3 | 7 | 812,35 | 123 100 | + 2 | − 11 |
| 4 | 8 | 804,70 | 124 270 | − 4 | − 18 |
| 5 | 9 | 797,64 | 125 370 | − 1 | − 11 |
| 6 | 10 | 791,06 | 126 413 | − 2 | − 8 |
| 7 | 11 | 784,99 | 127 390 | + 2 | + 7 |

Wellenzahlen $\nu$ in $cm^{-1}$ und die Beträge $\Delta\nu$, welche die Abweichungen gegen die Berechnungen aus einigen unten angegebenen Formeln bedeuten. In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Werte für $D_2$ zusammengestellt.

*Deutung.* Es gelingt leicht, je eine Schwingungsformel für $H_2$ und für $D_2$ abzuleiten, welche die Beobachtungen darstellt. Es gilt für die Absorptionslinien

$$\text{in } H_2\text{: } \nu_n = 118261 + 1959{,}5\ (n+\tfrac{1}{2}) - 59{,}25\ (n+\tfrac{1}{2})^2, \tag{4a}$$

$$\text{in } D_2\text{: } \nu'_n = 118548 + 1408\ (n'+\tfrac{1}{2}) - 30{,}5\ (n'+\tfrac{1}{2})^2. \tag{4b}$$

Darin ist die Laufzahl $n$ (bzw. $n'$) für die Schwingungsquantenzahl gewählt, weil die absolute Numerierung ($v'$) aus den oben erwähnten Gründen zweifelhaft ist. Die Abweichungen der daraus für $n = 0$ bis 7 berechneten Einzelwerte von den Messungen sind aus den Tabellen 1 und 2 zu erkennen. Einzelne Differenzen $\nu_{ber} - \nu_{beob}$ überschreiten die Meßfehler. Dies tritt auch bei den Werten von Hopfield auf und ist wohl durch Überlagerungen verursacht.

Nach der Theorie bestehen zwischen den Schwingungsformeln für analoge Zustände zweier isotoper Molekülarten einfache Beziehungen, die mit Hilfe der Konstante $\varrho = \sqrt{\mu/\mu'}$ ($\mu$ = reduzierte Masse, $\mu'$ = reduzierte Masse des isotopen Moleküls) ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{aligned} \nu_v &= \nu_e + \omega_e(v'+\tfrac{1}{2}) + x_e\omega_e(v'+\tfrac{1}{2})^2 + y_e\omega_e(v'+\tfrac{1}{2})^3 \\ \nu'_v &= \nu'_e + \varrho\cdot\omega_e(v'+\tfrac{1}{2}) + \varrho^2\cdot x_e\omega_e(v'+\tfrac{1}{2})^2 + \varrho^3\cdot y_e\omega_e(v'+\tfrac{1}{2})^3 \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

$$\nu_e \simeq \nu'_e. \tag{5b}$$

Die Massen für H und D sind aus massenspektroskopischen Versuchen[1]) sehr genau bekannt; danach ist[2]) $\varrho = 0{,}70746$; $\varrho^2 = 0{,}5005$. Dagegen erhalten wir aus den empirischen Schwingungsformeln (4a) und (4b) die Beträge

$$\begin{aligned} \varrho &= 0{,}719 \text{ statt: } 0{,}707, \\ \varrho^2 &= 0{,}515 \text{ statt: } 0{,}500. \end{aligned} \tag{6}$$

Um die Werte $\nu_e$ bzw. $\nu'_e$ für den reinen Elektronensprung in $H_2$ bzw. $D_2$ zu gewinnen, ist zu den ersten Gliedern in den Formeln (4a) bzw. (4b) noch der Betrag für die Nullpunktsenergie $G''_0 = 2176\ cm^{-1}$ bei $H_2$, bzw. $G'_0{}'' = 1546\ cm^{-1}$ bei $D_2$ hinzuzuzählen. Es ergibt sich so:

$$\begin{aligned} \text{für } H_2\text{: } \nu_e &= 2176 + 118261 = 120437\ cm^{-1}, \\ \text{für } D_2\text{: } \nu'_e &= 1546 + 118548 = 120094\ cm^{-1}, \\ \text{also: } \nu_e - \nu'_e &= 343\ cm^{-1}. \end{aligned} \tag{7}$$

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 57, 1933. — [2]) H. C. Urey u. D. Rittenberg, Journ. Chem. Phys. **1**, 137, 1933.

Es zeigt sich also in (6) und (7) nicht die Übereinstimmung zwischen den empirischen Formeln, die für isotope Moleküle in analogen Anregungstermen zu erwarten ist. Besonders auffallend ist die große Differenz $\nu_e - \nu_e^i$ zwischen den beiden Werten für den reinen Elektronensprung, welche ungefähr 20mal größer ist als die experimentelle Unsicherheit.

In der Fig. 3 sind die Schwingungsserien dargestellt. Die obere Kurve *a* verbindet die Punkte, die durch das Abtragen der Werte $(\nu_n + G_0'')$ für $H_2$ auf den Ordinaten $n$, $(n+1)$, $(n+2)$ usw. entstehen; die gestrichelte Kurve *b* gilt für die entsprechenden Beträge $(\nu_n^i + G_0^{i\,\prime\prime})$ des $D_2$, die auf den gleichen Ordinaten $(n = n^i)$ liegen. Die Beziehung (5b) verlangt, daß diese beiden Kurven sich im Ursprungspunkt der Systeme bei $n - \frac{1}{2}$ $(= n^i - \frac{1}{2})$ schneiden — statt dessen ist eine Abweichung von 343 $cm^{-1}$ zu bemerken, und der Schnittpunkt liegt erst in der Nähe von $n - 1$ $(= n^i - 1)$. *Aus der Tatsache, daß kein Schnittpunkt für* $n - \frac{1}{2}$ *und* $n^i - \frac{1}{2}$ *vorliegt, folgt, daß die beiden ersten in* $H_2$ *und* $D_2$ *beobachteten Schwingungsterme nicht die Schwingungsquantenzahlen* $n_0 = n_0^i = 0$ *besitzen. Da auch für keinen anderen (negativen) halbzahligen Wert (z. B.* $n - 2\frac{1}{2}$ *und* $n^i - 2\frac{1}{2}$*) ein Schnittpunkt besteht, kann überhaupt nicht* $n_0 = n_0^i$ *sein.*

Zur Bestimmung der wahren Quantenzahlen der oberen Schwingungsterme gehen wir folgendermaßen vor:

Die ersten Schwingungsniveaus $(n = 0,\ n^i = 0)$ liegen bei 121403 in $H_2$, bei 120790 $cm^{-1}$ in $D_2$, jedesmal von dem Potentialminimum des Grundzustandes aus gerechnet. In diesen Termwerten ist bereits eine Schwingungsenergie $G_v'$ für $H_2$ (bzw. $G_v^{i\prime}$ für $D_2$) des oberen Zustandes $3p\pi\,{}^1\Pi$ enthalten. Gefunden wird: $G_v' - G_v^{i\prime} = 613$ $cm^{-1}$. Es gilt dann in erster Näherung:

$$G_v' = \omega'\,(n + \tfrac{1}{2}) \text{ und } G_v^{i\prime} = \omega^{i\prime}\,(n^i + \tfrac{1}{2}).$$

Ferner ist nach (4a) und (4b):

$$\omega^{i\prime} = \omega' - 552.$$

Daraus ergibt sich:

$$G_v^{i\prime} + 613 = G_v' = \omega'\,(n + \tfrac{1}{2}) = \omega'\,(n^i + \tfrac{1}{2}) - 552\,n^i + 337$$
$$\omega' \cdot (n^i - n) = 552\,n^i - 337. \tag{8}$$

Da $\omega'$, $n$ und $n^i$ positive Zahlen sind, muß $(n^i - n)$ auch positiv sein, *also* $n < n^i$ *sein.* Zur genaueren Auswertung von $n$ ist jedoch die Beziehung (8) nicht geeignet, da die quadratischen Glieder der Schwingungsformel vernachlässigt wurden.

Wir setzen zunächst versuchsweise $n^i = n + 1$. In der graphischen Darstellung (Fig. 3) bedeutet dies, daß wir die Werte $(\nu_n^i + G_0^{i\prime\prime})$ für die

$D_2$-Terme mit der Abszisse $n^i = (n + 1)$ beginnend der Reihe nach abtragen. Die Kurve $c$ verbindet diese Folge. Nun werden die Formeln (4a) und (4b) für negative Werte von $n$ bzw. $n^i$ ausgewertet, unter der Annahme, daß die beobachteten Niveaus lediglich die höheren Schwingungsterme dieser Folgen sind. In Fig. 3 sind die Ergebnisse aufgetragen. Es zeigt

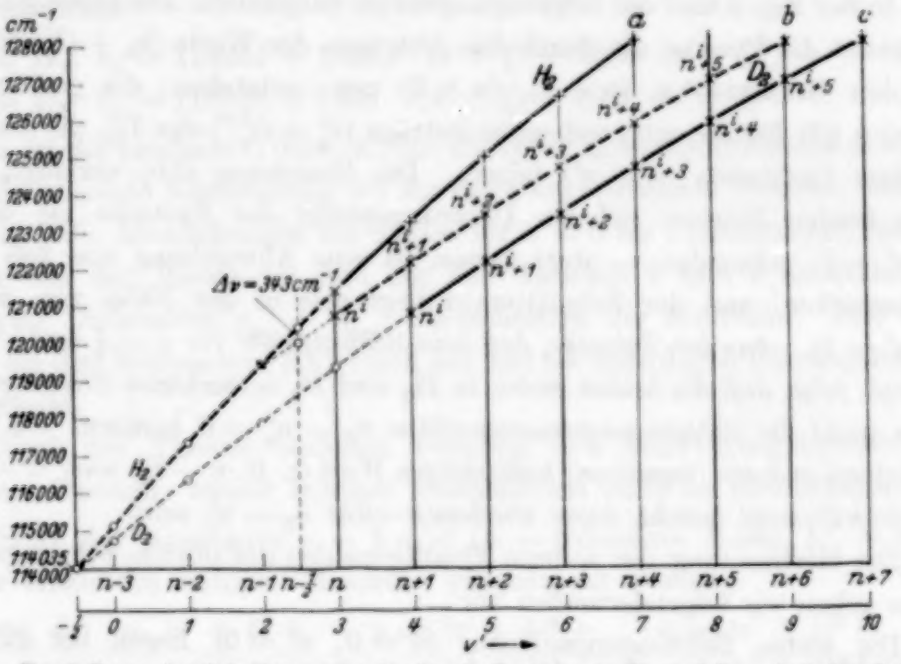



**Fig. 3. Darstellung der Schwingungsserie des $D$-Systems in $H_2$ und $D_2$. Auf der Ordinate sind die Energiewerte $\nu_n + G_0''$ (bzw. $\nu_n^i + G_0^{i\,\prime\prime}$) abgetragen, die also die Termlagen über dem Potentialminimum des $H_2$ (bzw. $D_2$) angeben. Auf den Abszissen sind die Schwingungsquantenzahlen $n$ bzw. $n^i$ abgetragen; die beobachteten Punkte ×, die berechneten ○.**

**Kurve a) gibt die Werte für $H_2$; das erste beobachtete Schwingungsquant hat die Abszisse $n$, das zweite hat $(n + 1)$, und so fort**

**Kurve b) gibt die Werte für $D_2$, beginnend mit $n^i$, wobei $n^i = n$ gesetzt wird.**

**Die beiden Kurven a) und b) schneiden sich nicht bei einem (negativen) halbzahligen Vielfachen von $n$.**

**Kurve c) gibt die Werte für $D_2$, beginnend mit $n^i = n + 1$.**

**Die Kurven a) und c) schneiden sich bei $(n - 3^1/_2)$ und $(n^i - 4^1/_2)$ für $\nu = 114035\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die wahren Quantenzahlen $v'$ sind unten aufgetragen.**

sich, daß die rückwärts verlängerten Kurven der Schwingungsterme einen Schnittpunkt besitzen, der bei einem halbzahligen Wert liegt: er entspricht den empirischen Schwingungszahlen $n - 3\frac{1}{2}$ bzw. $n^i - 4\frac{1}{2}$. D. h.: *In* $H_2$ *hat das erste beobachtete Schwingungsniveau die Quantenzahl* $n_0 = v' = 3$, *in* $D_2$ *das erste* $n_0^i = v' = 4$. Die Energie $\nu_e$ des Schnittpunktes, der also der gemeinsame Ursprungspunkt des Terms $3\,p\,\pi\,{}^1\Pi_u$ in $H_2$ und $D_2$ ist, beträgt nahezu $114000\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Für die Annahme $n^i = n + 2$ würde auch ein Schnittpunkt der rückwärts verlängerten Kurven $n(\nu)$ möglich sein, der bei $n - 6\frac{1}{2}$ bzw. $n^i - 8\frac{1}{2}$ und $\nu_e \simeq 107000\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Ein solcher Wert $\nu_e$ würde aber gar nicht in das Elek-

tronentermschema des $H_2$ passen, außerdem einen zu hohen Betrag für $\omega_e$ und $D_0$ liefern (siehe oben Richardson, S. 183), und kann deswegen außer Betracht bleiben.

Es lassen sich nunmehr Schwingungsformeln für den $D$-Zustand des $H_2$ und $D_2$ aufstellen, die den Beobachtungen genügen und die richtige $v'$-Numerierung tragen.

In $H_2$ gilt bei $v' = 3$ bis 10 für die Absorptionslinien $R(0)$:

$$\nu_0 = 111849 + 2315\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 59{,}25\ (v' + \tfrac{1}{2})^2,$$
$$\text{daraus: } \nu_e = 113963\ \text{cm}^{-1}\ (\text{für } K' = 0). \qquad (9)$$

In $D_2$ gilt bei $v' = 4$ bis 11 für die Absorptionskanten:

$$\nu_0^i = 112428 + 1652\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 30{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2})^2,$$
$$\text{daraus: } \nu_e^i = 113943\ (\text{für } K' = 0). \qquad (10)$$

Die richtige Numerierung, d. h. die Umformung von (4a) und (4b) in (9) und (10), ist gewonnen worden, indem die Gesetze für analoge Schwingungsfolgen isotoper Moleküle angewendet wurden. Es genügte, eine Gültigkeit in erster Näherung anzunehmen.

Nachdem nunmehr aus den Beobachtungen die Konstanten für den $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$-Zustand in $H_2$ und $D_2$ erhalten wurden, kann geprüft werden, inwieweit die Gesetze (5a) und (5b) auch in höheren Näherungen erfüllt werden.

*Abweichungen von der Isotopiejormel.*

Die Differenz $\nu_e - \nu_e^i$ nach (9) und (10) beträgt 20 $\text{cm}^{-1}$, also ungefähr $\frac{1}{20}$ der Differenz aus (4a) und (4b). Ferner ist das Verhältnis $\varrho = \omega^i/\omega = 0{,}714$ (statt theoretisch 0,707), und $\varrho^2 = x^i\omega^i/x\omega = 0{,}515$ (statt 0,500). Die Übereinstimmung der Formeln (9) und (10) mit den Forderungen der Isotopetheorie (5a) und (5b) ist also noch mangelhaft, wenn auch schon besser als bei (4a) und (4b).

Der Versuch, eine für $H_2$ und $D_2$ gemeinsam gültige, den Forderungen der Isotopetheorie streng genügende Formel aufzustellen, welche die Beobachtungen möglichst gut wiedergibt, liefert für die Absorptionsserien (Kanten):

$$H_2\colon \nu_v = 111859 + 2316{,}0\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 60{,}75\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}1667\ (v' + \tfrac{1}{2})^3, \quad (11)$$
$$D_2\colon \nu_v = 112485 + 1638{,}5\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 30{,}405\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}0591\ (v' + \tfrac{1}{2})^3. \quad (12)$$

Die Abweichungen der beobachteten Werte von diesen Formeln sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben ($\nu_{ber} - \nu_{beob}$). Bei der Aufstellung der Formeln wurde darauf geachtet, daß die in *para*-$H_2$ am besten beobachtbaren $R(0)$-Linien von $v' = 3$ bis 8 möglichst gut wiedergegeben werden. Die Berechnung der Beträge $\nu_e$ des reinen Elektronensprungs für die $R(0)$-Linien ergibt:

$$\nu_e\,(H_2) = 114035\ \text{cm}^{-1};\ \nu_e\ (D_2) = 114031\ \text{cm}^{-1}. \qquad (13)$$

Diese Zahlen beziehen sich auf das untere Rotationsniveau $K'' = 0$ des hypothetischen schwingungslosen Zustandes $v'' = -\frac{1}{2}$ und auf das obere $K'_d = 1$ des Zustandes $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ ($v' = -\frac{1}{2}$). Im oberen Term ist also noch Rotationsenergie enthalten. Wenn wir auf das hypothetische Niveau $K' = 0$ umrechnen, ist $F' = B'_e \cdot K(K+1) = 2B'_e$ abzuziehen. In $H_2$ ist $B'_e$ sehr nahe gleich 31 $cm^{-1}$ (denn $r'_e$ ist für $2p\pi\,{}^1\Pi$ fast gleich dem $r_e$ für $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+$ von $H_2^+$, und für $3p\pi\,{}^1\Pi$ dürfen wir interpolieren und den gleichen Betrag ansetzen). In $D_2$ ist die Konstante $B''_e = \varrho^2 \cdot B'_e = 0{,}5 \cdot 31$ $cm^{-1}$. Der reine Elektronensprung für die Niveaus $K' = 0$ hat dann die Werte

$$\text{für } (K' = 0): \; \nu_e(H_2) = 113973 \text{ cm}^{-1}; \; \nu_e(D_2) = 114000 \text{ cm}^{-1} \qquad (14)$$

und

$$\Delta\nu_e = 27 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Betrag für $\Delta\nu_e$ ist etwas groß im Vergleich zu den Zahlen für die Elektronenterm-Differenzen in $H_2$ und HD, die hier[1]) und von Jeppesen[2]) an den Lyman- und Werner-Banden gefunden wurden; zu erwarten ist $\Delta\nu_e \sim 20$ $cm^{-1}$. Aber die Extrapolation im $D$-Zustand von $v' = 3$ bzw. 4 auf $v' = -\frac{1}{2}$ ist so unsicher, daß wir keine besseren Zahlen erwarten können. Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß an den Fulcher-Banden von Dieke und Blue[3]) sogar das umgekehrte Vorzeichen der Elektronensprung-Differenz [$\nu_e(H_2) - \nu_e(D_2) = 10$ $cm^{-1}$], gefunden wurde, obgleich hier keine Extrapolation nötig war.

Die Formeln (11) und (12) zeigen deutlich systematische Abweichungen von den Beobachtungen, welche die Fehlergrenze überschreiten. Auffallend ist dies bei den Werten für $v' = 9$ und $v' = 10$ des $H_2$; ferner liegen die für $D_2$ berechneten Werte auf einer Kurve, die eine deutliche Krümmung gegen die Beobachtungen aufweist. Dieses Verhalten ist aber nicht überraschend, wenn wir berücksichtigen, inwieweit die übrigen Zustände des $H_2$ durch Polynomformeln darstellbar sind.

Von Hyman[4]) sind die Zustände $v'' = 3$ bis 12 des Grundzustandes $1s\sigma\,{}^1\Sigma_g^+$ im $H_2$ festgelegt worden, und Birge und Jeppesen[5]) haben daraus die Schwingungskonstante $\omega_e = 4371$ $cm^{-1}$ durch eine Extrapolation gewonnen. Die Beobachtungen, die später Jeppesen gelangen, lieferten dagegen $\omega_e = 4418$ $cm^{-1}$, einen um 47 $cm^{-1}$ größeren Wert. Hier

[1]) H. Beutler u. K. Mie, Naturwissensch. **22**, 419, 1934; K. Mie, ZS. f. Phys. **91**, 475, 1934. — [2]) Siehe Anmerkung zu der Arbeit von G. H. Dieke u. R. W. Blue, [3]), S. 272. — [3]) G. H. Dieke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261, 1935. — [4]) H. H. Hyman, Phys. Rev. **36**, 187, 1930. — [5]) R. T. Birge u. C. R. Jeppesen, Nature **125**, 463, 1930.

ist also eine Polynomformel nicht ausreichend, um den gesamten Verlauf der Schwingungsterme darzustellen; in $1s\,^1\Sigma_g^+$ des $H_2$ können nur $v = 0$ bis 6 mit genügender Näherung durch eine Formel (nach Jeppesen) beschrieben werden, wobei $(v + \frac{1}{2})$ in der ersten bis vierten Potenz auftritt. Ähnliches Verhalten zeigt sich in $2p\,^1\Sigma_u^+$ des $H_2$.

Es ist deshalb gar nicht zu erwarten, daß unsere $R(0)$-Serie aus dem Bereich $v' = 3$ bis 10 eine genaue Fixierung von $\omega_e$ und von $\nu_e$ gestattet. Selbst wenn eine Polynomformel für die unteren Schwingungsniveaus des Zustandes $3p\,^1\Sigma_u$ in $H_2$ existiert, die durch exakte Umrechnung nach den Regeln (5a) und (5b) die entsprechenden Werte für $D_2$ liefert, könnten wir sie nicht aus diesen Beobachtungen bei $v' \geqq 3$ ableiten, falls der Zustand $D$ ein ähnliches Verhalten zeigt wie die übrigen Terme des $H_2$, für die lange Schwingungsfolgen bekannt sind.

Wir können also $\nu_e$ nur näherungsweise bestimmen und glauben, daß die Werte (14) mit einer Fehlergrenze von $\pm 50\,\mathrm{cm^{-1}}$ richtig sind. Der Betrag $\omega_e = 2316\,\mathrm{cm^{-1}}$ in $H_2$ ist dann auf $\pm 20\,\mathrm{cm^{-1}}$ genau.

Es ist deswegen auch nicht möglich, die Bandenkonstanten mit der Genauigkeit zu bestimmen, die nötig wäre, um solche Abweichungen von den Isotopiegesetzen zu bestimmen, wie sie Kronig[1]) berechnet hat.

Um unsere Konstanten mit den Werten von Richardson zu vergleichen, rechnen wir auf ganzzahlige Schwingungsquanten um und erhalten aus (11):

$$\text{für } H_2\text{: } \nu_v = 113002 + 2255{,}33 \cdot v - 60{,}5 \cdot v^2 + 0{,}1667 \cdot v^3. \qquad (15)$$

Es ergibt sich dann:

| | $\nu_0$ [2]) | $\omega_0$ | $x_0\,\omega_0$ |
|---|---|---|---|
| Diese Arbeit (15) | $113\,002\,\mathrm{cm^{-1}}$ | $2255{,}33\,\mathrm{cm^{-1}}$ | $60{,}5\,\mathrm{cm^{-1}}$ |
| Richardson (3) | 113 302 | 2300 | |
| Richardson-Hopfield (3a) | 113 008 | 2257 | $59{,}5\,\mathrm{cm^{-1}}$ |

Der Wert $\nu_0$ von Richardson liegt höher, als er mit unseren Ergebnissen an $D_2$ vereinbar ist. Insbesondere können nicht sowohl $\nu_0$ als auch $\omega_0$ größer angenommen werden, als sie in (15) auftreten, wenn von dem als $v' = 3$ erkannten, ersten beobachteten Schwingungsterm in $H_2$ auf $v' = 0$ zurückgerechnet wird.

[1]) R. de L. Kronig, Physica **1**, 617, 1934. — [2]) Hier ist $\nu_0$ auf den Grundzustand $v'' = 0$, $K'' = 0$ bezogen. Oben, in (3) und (3a), ist die Termgröße (nach Richardson) angegeben, d. h. auf den (weniger genau bekannten) Wert $v = 0$, $K = 0$ des $H_2^+$ $(1s\,^2\Sigma_g^+)$ bezogen.

Es ist noch bemerkenswert, daß Richardson angibt, seine neuen Schwingungsterme und der $^1D$-Zustand von Hopfield „liegen nahe beieinander und haben ähnliche Eigenschaften". Die Annahme einer Identität scheint also nicht zwingend zu sein. Überraschend ist, daß überhaupt Emissionslinien vom Zustand $v' = 3$ des $3p\,^1\Pi_u$ zu tieferen Termen beobachtet werden können, weil die Rotationsniveaus besonders in $v' = 3$ sehr stark verbreitert sind. Diese Linien können infolge des Zerfalls der Ausgangsterme nur verschwindende Intensität aufweisen. Die Banden von $v' = 2$ aus dürften dagegen durchaus normal sein.

Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten sei deshalb auf die Möglichkeit hingewiesen, daß der von Richardson durch Emissionsbanden belegte Schwingungsterm $v' = 3$ (und vielleicht auch $v' = 2$) nicht dem System $D$ angehört, sondern einem neuen[1]) Elektronenterm $4p\pi\,^1\Pi_u$, und daß sie darin $v' = 1$ (und vielleicht 0) bilden. Dieser Schwingungsterm $v' = 0$, dürfte dicht (etwa 500 $cm^{-1}$) unterhalb der Prädissoziationsgrenze liegen, $v' = 1$ schon weiter (etwa 1800 $cm^{-1}$) oberhalb. Der letztere prädissoziiert wahrscheinlich weniger schnell als $v' = 3$, weil seine Schwingungs-Eigenfunktion nicht so ausgedehnt ist. In Absorption ist er kaum zu bemerken, könnte also verhältnismäßig scharfe Rotationsterme besitzen. In der Fig. 1 ist die geschätzte Lage dieser Schwingungsfolge gestrichelt eingetragen.

*Die Intensität der $(D \leftarrow A)$-Banden.*

Oben (S. 184) ist beschrieben worden, daß nur der beobachtete Teil der Schwingungsfolge des $D$-Zustandes Linien enthält, die in das überlagerte Kontinuum prädissoziieren können. Erst dadurch werden die einzelnen Rotationslinien so verbreitert, daß sie bei dem beschränkten Auflösungsvermögen[2]) des Spektrographen in Absorption erkennbar werden.

Es wurden eingehende Berechnungen ausgeführt, ob vielleicht dem $D$-System ein besonders hohes Absorptionsvermögen zukommt. Dazu wurden in eine Dispersionsformel solche Werte der Absorptionsstellen eingesetzt, die den Systemen $(B \leftarrow A)$, $(C \leftarrow A)$, $(D \leftarrow A)$ und dem Kontinuum entsprechen. Es gelang aber nicht, eine bessere Darstellung für den Refraktionsverlauf, der von Kirn[3]) und von Cuthbertson[4]) im Gebiete

---

[1]) Von Richardson wird dieser Term als $^1R$ bezeichnet und durch Übergänge zu $X$ mit $\Delta v = 0$ belegt. — [2]) Das theoretische Auflösungsvermögen des Gitters kann in dem verwendeten Vakuum-Spektrographen nicht angenähert erreicht werden, weil Spalt und Platte unterhalb bzw. oberhalb des Rowland-Kreises angeordnet sind. — [3]) M. Kirn, Ann d. Phys. **64**, 566, 1921. — [4]) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 164, 1919.

5460 bis 1849 Å gemessen wurde, zu erhalten, als dies Schüler und Wolf[1]) gelungen ist. *Daraus ist zu schließen, daß die besondere Intensität der (D ← A)-Banden auf den Aufnahmen lediglich durch die Verbreiterung der Rotationslinien zustande kommt, nicht durch eine überragende Absorptionsintensität.* Eine frühere Vermutung[2]), die eine solche Annahme aussprach, sei daher zurückgenommen. Die *Theorie von* Rice[3]), nach der im Falle der Prädissoziation nur eine Verbreiterung, keine Intensitätszunahme der Rotationslinien auftritt, ist damit *bestätigt worden.*

In den Absorptionsspektren der Edelgase hingegen liegt die Hauptintensität in den Seriengliedern, die oberhalb der niedrigeren Zerfallsgrenze liegen. Das geht aus den Dispersionsformeln eindeutig hervor[4]), die besonders bei Ar[5]) genügend weit ins Schumann-Gebiet experimentell gestützt sind. Bei einem ähnlichen Aussehen der Absorptionsänderung beim Überschreiten der niedrigeren Zerfallgrenze herrscht also in $H_2$ und $D_2$ einerseits und in den Edelgasen andererseits verschiedenes physikalisches Verhalten. Ein zwingender Beweis dafür ist durch Verfolgung der Refraktion in $H_2$ und den Edelgasen bis zu etwa 1300 Å herab zu erbringen.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein unser ergebener Dank ausgesprochen. Herrn Präsident Paschen danken wir für sein förderndes Interesse. Das $D_2O$ lieferte Herr Prof. K. F. Bonhoeffer, die Reduktion zu $D_2$ führte Herr Prof. K. Clusius für uns aus. Das Kältelaboratorium der Physikalisch-technischen Reichsanstalt lieferte den flüssigen Wasserstoff zur Darstellung des *para*-$H_2$. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen unterstützte uns durch Lieferung von spektralreinem Helium. Frl. M. Schmidt half uns bei den Messungen und Berechnungen. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

---

[1]) H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **34**, 343, 1925. — [2]) H. Beutler, ebenda **93**, 177, 189, 1935. — [3]) O. K. Rice, Journ. Chem. Phys. **1**, 375, 1933. — [4]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. XX, S. 490, 1928. — [5]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **85**, 366, 1933.

# Über die Adsorption von Gasen an jungfräulichen Salzoberflächen.

Von **Felix Durau** und **Alfred Horn** in Münster/Westf.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1935.)

**Es wird eine Methode beschrieben, nach der Salze von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreit werden können. Weiter ist ein Verfahren benutzt worden, um durch Schmelzen im Hochvakuum entgaste Salze im Hochvakuum oder in einem bestimmten Gase zu pulvern, wobei das Salz zwischen dem Schmelzen im Hochvakuum und dem Pulvern mit der Luft nicht in Berührung kommt. Auf Grund derartiger Versuche wird $N_2$ von $NaCl$, $CdCl_2$ und $NaNO_3$ = Oberflächen rein adsorbiert, so daß die Annahme zu Recht besteht, daß die unter $N_2$ hergestellten Salzoberflächen sich schon durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von dem adsorbierten Stickstoff befreien lassen. Die Adsorption von $N_2$ bei Drucken unterhalb 1 mm Hg und einer Temperatur von 20° ist so gering, daß nur ein äußerst kleiner Bruchteil der Oberfläche mit $N_2$ bedeckt wird. Wird das Salz in Gegenwart des Adsorptivs gepulvert, so findet die Adsorption im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche — vor der Adsorption sind die Oberflächen mit keinem Gase in Berührung gekommen — statt.**

Um bei der Untersuchung der Adsorption übersehbare und deutbare Verhältnisse vor sich zu haben, sind die Adsorptionsmessungen an Oberflächen von einwandfreier und definierter Beschaffenheit anzustellen. Über die Struktur und Beschaffenheit der Oberflächen poröser Adsorbentien — Kohle, Kieselsäuregel, reduzierte und ausgefällte Metallpulver werden wegen ihrer starken Gasbindung viel benutzt — lassen sich schwer exakte Aussagen machen. So ist es noch vollständig offen, ob bei dem Aktivierungsvorgang der Kohle die zunehmende Gasbindung durch die Vergrößerung der Oberfläche oder durch eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit verursacht wird. Bisher fehlt über die Richtigkeit der Annahme, daß man durch Erhitzen und Evakuieren eine Adsorbensoberfläche von Gasen befreien kann, der strenge Nachweis. So ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß Adsorbentien, die mit irgendeinem Gase in Berührung gekommen sind, sich mit einer Gasschicht bedecken, die beim Entgasen nicht vollständig von der Oberfläche entfernt werden kann, so daß die Adsorption nicht an dem reinen Adsorbens, sondern an einer mehr oder minder mit Gas bedeckten Oberfläche untersucht wird. Bei der Herstellung der Adsorbensoberflächen an der Luft besteht die Gefahr, daß zwischen den Bestandteilen der Luft und dem Adsorbens eine chemische Reaktion eintritt, die zu einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit führt. Versuche

haben gezeigt, daß ein Adsorbens, an dessen Oberfläche Chemosorptionen stattgefunden haben, ein Adsorptiv neben der reinen Adsorption auch allmählich chemosorbiert, während an der einwandfreien Oberfläche dasselbe Adsorptiv nur adsorbiert wird. Würde man die an der Oberfläche chemosorbierten Verbindungen durch Erhitzen im Vakuum oder auf irgendeine andere Weise zu entfernen versuchen, so ist zu befürchten, daß die Oberfläche nicht in ihren ursprünglichen Zustand gebracht werden kann und in bezug auf die Gasbindung ein ganz anderes Verhalten zeigt. Für die Berechtigung dieser Bedenken sollen Beobachtungen von Durau und Teckentrup[1]) angeführt werden. CO wird von einem unter $N_2$ hergestellten Eisenpulver rein adsorbiert. Ist das Eisenpulver jedoch der Luft ausgesetzt gewesen, so tritt eine langsame und dauernde Gasaufnahme hinzu. Ebenso wird $N_2$ an einer unter $N_2$ hergestellten Eisenoberfläche nur adsorbiert, während ein bei Temperaturen von 500 bis 600° mit $H_2$ behandeltes und dann gründlich entgastes Eisenpulver $N_2$ auch schwach chemosorbiert. Weiter wird eine reine Adsorption von $C_3H_8$ an einer unter $N_2$ hergestellten Eisenoberfläche beobachtet, während dieselbe Oberfläche, falls an ihr Chemosorptionen von $CO_2$ und $C_2N_2$ stattgefunden haben, worauf sie bei 560° entgast wurde, $C_3H_8$ nicht nur adsorbiert, sondern auch langsam chemosorbiert.

Bei Verwendung von Salzen als Adsorbentien kann der Wasserdampf, der sich bei der Herstellung des Pulvers an der Luft auf der Oberfläche niederschlagen und sich in der Oberflächenschicht lösen wird, die Adsorptionsmessungen verfälschen. So war nach Messungen von Herbert[2]) die Gasbindung von $NH_3$ an einem an der Luft hergestellten und bei 500° entgasten NaCl bei Zimmertemperatur selbst nach einem Monat nicht beendet, während nach Messungen von Scharwächter[3]) das Adsorptionsgleichgewicht dieses Gases an einem unter $N_2$ erzeugten NaCl-Pulver sich sofort einstellte. Ebenso stellte Scharwächter fest, daß sich der Gleichgewichtsdruck bei der Adsorption von $N_2$ an einem unter $N_2$ hergestellten $NaNO_3$-Pulver augenblicklich ausbildete, während er an einem mit der Luft in Berührung gekommenen Pulver erst nach Stunden zu beobachten war[4]).

Für die Adsorptionsmessungen, bei deren Ausführung Fett- und Quecksilberdämpfe möglichst vermieden werden müssen, ist die Verwendung

[1]) F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. **12**, 927, 1932. — [2]) I. B. M. Herbert, Trans. Farad. Soc. **26**, 118, 1930. — [3]) H. B. Scharwächter, Dissertation Münster, 1934 — [4]) Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Adsorption geht aus den Untersuchungen von Francis u. Burt, Proc. Roy. Soc. London **116**, 586, 1927 und C. Drucker u. J. Marxen, ZS. f. phys. Chem. (A) **147**, 371, 1930 hervor.

von Adsorbentien zu fordern, die in physikalischer und chemischer Hinsicht definiert sind und keine festen und gasförmigen Verunreinigungen enthalten, da man dann leichter die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit den Eigenschaften des Adsorbens und Adsorptivs in Beziehung wird bringen können. Wünschenswert wäre es, die Adsorptionsmessungen an Oberflächen vorzunehmen, bei denen die Gitterbausteine vollkommen regelmäßig in einer Ebene angeordnet sind. Um die Adsorption nach der volumenometrischen Methode messen zu können, sind große Oberflächen erforderlich. Dies läßt sich nur dadurch verwirklichen, daß die Gesamtoberfläche aus vielen Teiloberflächen besteht; dann kann man jedoch nicht erwarten, daß in sämtlichen dieser Teiloberflächen die Anordnung der Gitterpunkte dieselbe ist und die verschiedenartigen Teiloberflächen gleich stark adsorbieren. Die Adsorptionsmessungen werden dadurch verwickelter, daß infolge der parallel zur Oberfläche wirkenden Kohäsionskräfte Spalte entstehen, in denen etwa eine Kapillarkondensation eintreten kann. Bei manchen Adsorbentien wird man deshalb die Adsorbensoberfläche als einwandfrei bezeichnen, wenn sie nur Adsorbensmoleküle enthält. Die Frage, inwieweit die Forderungen nach einer möglichst gleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit sich erfüllen lassen, wird in augenblicklich im Gang befindlichen Untersuchungen bearbeitet.

Die an ein Adsorbens gestellten Forderungen wurden in der vorliegenden Abhandlung[1]) zu erfüllen versucht, indem Salze nach der eigens dazu entwickelten Methode von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreit und die Salzoberflächen im Hochvakuum erzeugt, so daß die Adsorption an einer mit keinem Gase in Berührung gekommenen Oberfläche untersucht werden konnte, oder unter einem bekannten Stickstoffdruck hergestellt wurden, so daß die Adsorption im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche stattfinden konnte. Ausgedehnte Untersuchungen über die Aufnahme von Jod, Nitrophenol usw. durch vakuumdestillierte $CaF_2$-, $BaCl_2$- und $BaF_2$-Salze hat de Boer[2]) angestellt. Bei der Anwendung der weiter unten beschriebenen Versuchsführung läßt sich die Art der Gasbindung — ob Adsorption, Absorption oder Chemosorption — feststellen. Gleichzeitig war es möglich, eine früher gemachte Annahme[3]) auf ihre Richtigkeit zu prüfen, ob Kochsalzoberflächen Stickstoff rein adsorbieren, so daß dieses

---

[1]) Auszug aus einer Dissertation, die der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster vorgelegt wurde. — [2]) J. H. de Boer, ZS. f. physik. Chem. (B) **14**, 149, 1931 und weitere in derselben Zeitschr. erschienene Abhandlungen. — [3]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

Gas schon durch Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernt werden kann.

*Über Entgasung von Salzen.* In einer Reihe von Untersuchungen[1]) konnte gezeigt werden, daß sich Salze und Metalle durch bloßes Schmelzen im Hochvakuum nicht entgasen lassen. Die frei werdenden Gase können 1. gelöst sein, 2. durch Zerfall von chemosorbierten Verbindungen bedingt sein, 3. durch eine Reaktion zwischen dem Salz bzw. Metall und den Wänden des Schmelzrohres entstehen und 4. aus den Wänden des Schmelzrohres stammen, die, falls sie aus feuerfesten Massen[2]) hergestellt sind, selbst nach stundenlangem Entgasen bei 1200° Gase abgeben. Die Frage nach der Art und Menge der in Salzen gelösten Gase wurde mit der in Fig. 1 gezeichneten Versuchsapparatur in Angriff genommen. Bei Benutzung dieser Methode wurde vermieden, daß Gase durch die beiden zuletzt genannten Faktoren frei wurden. Es wurde das der Forderung der leichten Löslichkeit genügende $NaNO_3$ in käuflicher bzw. an der Luft bzw. in im Hochvakuum geschmolzener Form verwandt. Die Versuchsführung bestand darin, daß der 3 Liter-Kolben $D$ bei entfettetem Hahn $H_1$ mit destilliertem Wasser gefüllt und das Wasser nach einem gerade hinreichenden Fetten des Hahnes $H_1$ mit einer Geißler-Pumpe von etwa 1 Liter Volumen unter gleichzeitigem Erwärmen in einem Wasserbade von den gelösten Gasen befreit wurde. Nach Schließen des Hahnes $H_1$ und Abnehmen des Kolbens $D$ von der Geißler-Pumpe wurde letzterer an den Schliff $S_1$ der Fig. 1 angesetzt, durch den vorher das Salz in den 3 Liter-Kolben $A$ eingefüllt worden war. Nachdem die Auffangebürette $N$ und die Kapillarleitung zwischen den Hähnen $H_2$ und $H_3$ durch Heben der Quecksilberbirne $Hg_1$ mit Queck-

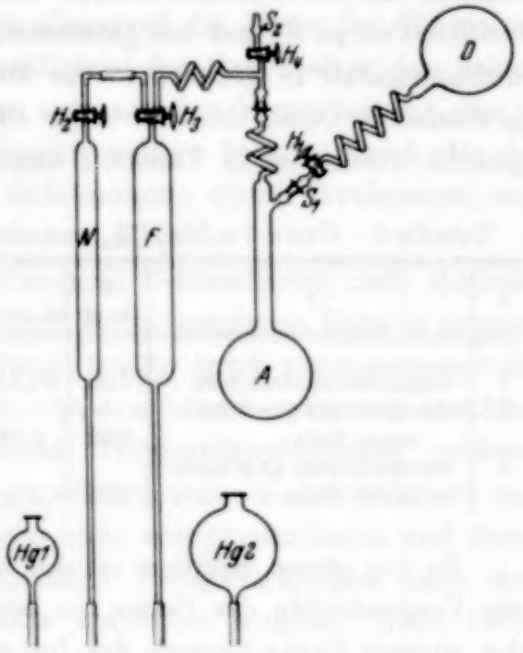


Fig. 1.

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928; F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. **12**, 927, 1932; A. Raters, Dissertation 1935 und auf Grund weiterer abgeschlossener bzw. im Gange befindlicher Untersuchungen. — [2]) F. Durau, ZS. f. techn. Phys. **13**, 228, 1932.

silber gefüllt war, wurde das im Kolben $A$ befindliche Salz und die Geißler-Pumpe $F$ über den Hahn $H_4$ und den Schliff $S_2$ mit Hilfe einer Diffusionspumpe evakuiert und die Apparatur mit einem Mc Leod auf Dichtigkeit geprüft. Nach Schließen des Hahnes $H_4$ und Öffnen des Hahnes $H_1$ wurde das Salz durch das in den Kolben $A$ hineinfließende Wasser gelöst, wobei der Hahn $H_1$ so rechtzeitig geschlossen wurde, daß die beim Lösen des Salzes frei werdenden Gase in den Kolben $D$ nicht hineindringen konnten. Darauf wurden die frei werdenden Gase durch fortwährendes Abpumpen mit der Geißler-Pumpe $F$ und bei gleichzeitigem Erwärmen der Salzlösung in das Auffangegefäß $N$ gebracht. Die Menge und Zusammensetzung der freigewordenen Gase, die mit einer früher beschriebenen Apparatur[1]) festgestellt wurde, ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Gase in $NaNO_3$, nach der Lösungsmethode bestimmt.

| 1 | 2 | 3 in g | 4 in cm³ | $CO_2$ in % | $O_2$ in % | CO in % | $H_2$ in % | $CH_4$ in % | Restgase in % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Handelsübliches Salz . | 125 | 24,11 | 24,4 | 12,0 | 2,8 | 0,0 | 0,0 | 60,9 |
| 2 | An der Luft geschmolzenes Salz . . . . | 282 | 6,80 | 3,5 | 9,3 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 86,6 |
| 3 | Hochvakuum geschmolzenes Salz . . . . | 271 | 1 | Analyse nicht ausgeführt. | | | | | |

In der ersten Kolonne ist die Nummer des Versuches, in der zweiten die Vorgeschichte des Salzes, in der dritten die verwandte Salzmenge, in der vierten Gesamtmenge der frei gewordenen Gase und in den übrigen die Zusammensetzung der Gase angegeben. Bei den Analysen dieser Tabelle und auch der weiter folgenden wurde nur auf die in den Tabellen angegebenen, nicht auf andere Gase, die etwa durch die Zersetzung des $NaNO_3$ entstehen können, analysiert. Um die Gase, die sich in dem in die Geißler-Pumpe hineindestillierten und mit ihnen in das Auffangegefäß hinübergedrückten Wasser befanden, zu entfernen, wurde das Auffangegefäß in geeigneter Weise erwärmt und evakuiert. Dabei zeigte es sich, daß bei dem Versuch mit dem handelsüblichen Salz eine größere Gasmenge gelöst war als bei dem an der Luft geschmolzenen. Am geringsten war die in dem überdestillierten Wasser gelöste Gasmenge bei dem Versuch mit dem hochvakuumgeschmolzenen Salz. Allem Anschein handelt es sich um die Abgabe von $CO_2$, wie es auch in Tabelle 1 zum Ausdruck kommt, wo der Anteil an $CO_2$ bei dem handelsüblichen Salz weit größer ist als bei dem an der Luft geschmolzenen Salz. Aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 können

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

wir schließen, daß Salze durch Schmelzen im Hochvakuum nicht vollständig entgast werden können. Die Frage nach der Herkunft dieses Gases ist vorläufig nicht zu beantworten. Sie können in den Salzen gelöst sein, durch Zerfall der durch Chemosorption gebildeten Verbindungen zwischen Salz und Gasen entstehen oder zum Teil aus dem verwandten Wasser herrühren, aus dem sie durch Lösen des Salzes vertrieben werden. Außer den in Tabelle 1 erwähnten Gasen wurden noch andere abgegeben, worauf die Reaktion des Gases mit dem Quecksilber zu einem weißgrauen Salz hinwies. Auf diese Beobachtung, vor allem auf die Frage der Hydrolyse wird weiter unten eingegangen. Tatsächlich ist der Gasgehalt in den Salzen weit größer als aus der Tabelle 1 folgt und aus den Versuchen mit der in Fig. 2 gezeichneten Apparatur geschlossen werden konnte, durch die der Nachweis geliefert worden ist, daß Salzlösungen durch Evakuieren und Erwärmen nicht gasfrei gemacht werden können.

Um das Salz von festen und gasförmigen Bestandteilen nach Möglichkeit zu befreien, wurden die in der reinsten Form bezogenen Salze in doppelt destilliertem Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde durch zusammengepreßte Glaswolle, die sich in den Rohrstutzen von drei übereinander angebrachten Gastrichtern befand und vorher durch Hindurchlaufenlassen größerer Mengen destillierten Wassers gereinigt worden war, hindurchfiltriert und gekocht, worauf die durch das Filtrieren nicht zurückgehaltenen und durch das Kochen zusammengeballten kolloidalen Verunreinigungen nach dem eben beschriebenen Verfahren ebenfalls abfiltriert wurden. Beim $CdCl_2$ wurden zum Reinigen dazu noch Sintertiegel benutzt. Um die Fremdsalze, zu denen auch die durch Chemosorption entstandenen Verbindungen gehören, zu entfernen, wurden die Lösungen wiederholt umkristallisiert und in den 4 Liter-Kolben $A$ der Fig. 2 hineinfiltriert, der dann an der Stelle $B$ an die Glasfeder $C$, die den Aufbau der Apparatur erleichterte und die Stöße bei den Siedeverzügen auffing, angeschmolzen wurde. Nachdem bei geschlossenem Hahn $H_1$ die Kolben $H$ und $E$ und die Geißler-Pumpe $I$, wobei vorher das Auffangegefäß $L$ und die Kapillarverbindung zur Geißler-Pumpe $I$ mit Quecksilber gefüllt wurden, unter Zwischenschalten einer Chlorcalciumbatterie über den Hahn $H_2$ und den Schliff $S_1$ evakuiert und am Manometer $F$ auf Dichtigkeit geprüft worden waren, wurde mit Hilfe eines elektrischen Ofens das Salz im Kolben $A$ eingedampft, wobei der Wasserdampf im Kühler $D$ kondensiert und im Kolben $E$ aufgefangen wurde und die frei werdenden Gase mit Hilfe der Geißler-Pumpe $I$ in das Auffangegefäß $L$ gebracht wurden. Erst beim Schliff $S_2$ kam das kondensierte Wasser mit Fett zusammen und konnte deshalb nicht in den Kolben

zurückfließen, so daß das Salz damit nicht verunreinigt werden konnte. Bei zu starker Erwärmung können die Schliffe $S_2$ und $S_3$ und der Hahn $H_3$ durch einen Fönapparat gekühlt werden. War die Wasserabgabe des eingedampften Salzes bei einer Temperatur von etwa 200° sehr klein geworden, so wurden nach Schließen des Hahnes $H_3$ und Öffnen des Hahnes $H_1$ bei geöffnetem Hahn $H_4$ und bei geschlossenen Hähnen $H_5$, $H_6$, $H_7$, $H_8$ und $H_9$ die frei werdenden Gase in der Waschflasche $M$ durch $P_2O_5$ vom Wasserdampf befreit und bei gleichzeitiger Steigerung der Temperatur im Kolben $A$ mit Hilfe der Geißler-Pumpe $O$ in das Auffangegefäß $Q$ gedrückt. Vorher ist dieser Teil der Apparatur über den Hahn $H_8$ und den Schliff $S_4$ mit

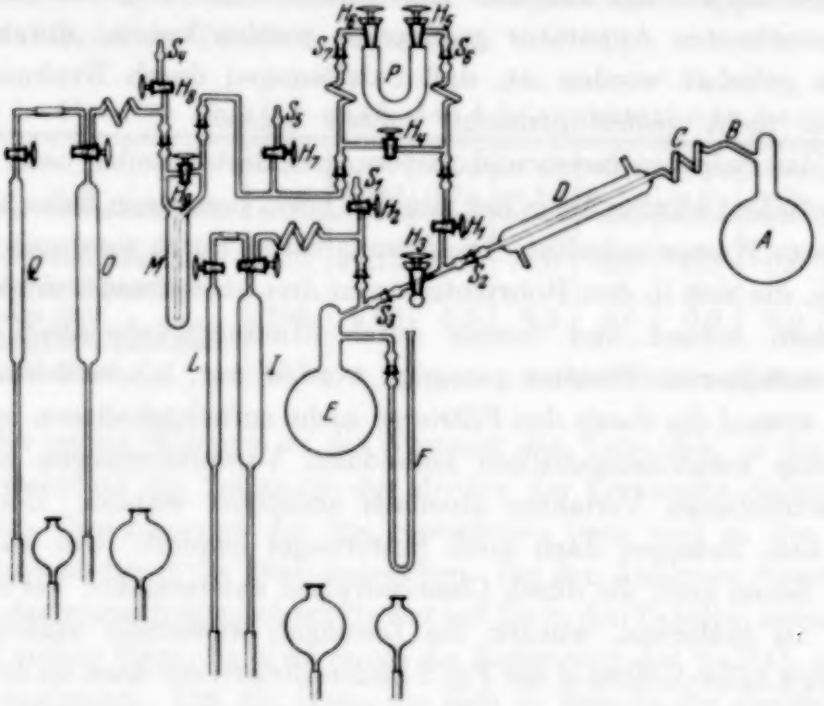



Fig. 2.

einer Diffusionspumpe evakuiert und mit einem Mc Leod, das über den Hahn $H_7$ und den Schliff $S_5$ angeschlossen ist, auf Dichtigkeit geprüft. Konnten mit der Geißler-Pumpe $O$ keine Gase aus dem geschmolzenen Salze in merklicher Menge in das Auffangegefäß $Q$ gebracht werden, so wurde das $P_2O_5$-Gefäß $M$ durch ein leeres Gefäß ersetzt, wobei die Hähne $H_1$ und $H_4$ geschlossen wurden. Nach Evakuieren der Apparatur über den Schliff $S_4$ und den Hahn $H_8$ mit einer Diffusionspumpe bis zum Hahn $H_4$ wurde das geschmolzene Salz nach Öffnen der Hähne $H_4$ und $H_1$ evakuiert und die Größen der Gasabgaben mit dem über den Hahn $H_7$ angeschlossenen Mc Leod festgestellt. Um die Frage zu prüfen, ob das geschmolzene Salz

nach einem derartigen stundenlangen Entgasen noch Wasserdampf abgibt, wurde nach Schließen des Hahnes $H_4$ und Öffnen der Hähne $H_5$ und $H_6$ über das $P_2O_5$-Gefäß $P$ entgast, dessen Konstruktion aus der Zeichnung ersichtlich ist und das nach der Bestimmung des Gewichtes im evakuierten Zustande an die mit Quecksilber gedichteten Schliffe $S_6$ und $S_7$ angesetzt wird, um zu vermeiden, daß beim Reinigen der gefetteten Schliffe Benzol durch das Fett der Hähne $H_5$ und $H_6$ aufgenommen wurde, so daß falsche Gewichtsbestimmungen sich ergeben würden. Nachdem das geschmolzene Salz etwa eine Stunde über das $P_2O_5$-Gefäß $P$ entgast worden war, wurde dieses nach Beendigung des Versuches im evakuierten Zustande gewogen, um die abgegebene Wasserdampfmenge festzustellen. Alle Teile der Apparatur waren durch Schliffe miteinander verbunden, wobei der Aufbau der Apparatur durch Glasfedern erleichtert wurde; nur die Auffanggefäße $L$ und $Q$ waren durch Kapillarrohre unter Verwendung eines mit Picein überkitteten Druckschlauches an die Geißler-Pumpe $I$ und $O$ angeschlossen, was jedoch gleichfalls unter Verwendung eines Schliffes und einer Kapillarfeder vermieden werden kann. Nach Abstellen der Heizung blieb die Diffusionspumpe bis zum vollständigen Erkalten des Salzes in Betrieb. Am Schluß des Versuches wurden sämtliche Hähne der Apparatur geschlossen, die einzelnen Teile der Apparatur nach Verlauf einer Nacht auf Dichtigkeit geprüft und durch den Schliff $S_4$ über den Hahn $H_8$ Stickstoff bis zum Atmosphärendruck eingeleitet, so daß das Salz zuerst mit $N_2$ in Berührung kam. Nach Zerschlagen des Kolbens an der Luft wurde das Salz in möglichst großen Stücken in einer mit Stickstoff gefüllten Flasche aufbewahrt. Beim $NaNO_3$ genügte ein Kolben aus Durobaxglas, während er beim $CdCl_2$ wegen der hohen Schmelztemperatur von $CdCl_2$ durch ein 2 m langes Rohr aus Durobax- oder Supremaxglas mit einem Durchmesser von 46 mm ersetzt wurde. Um ein Überfließen der Lösung durch Siedeverzüge zu vermeiden, wurden am oberen Ende des Schmelzrohres zwei Fallen angeschmolzen. NaCl wurde in dem Kolben $A$ nur auf eine Temperatur von 360° erhitzt und das so erhaltene Salz in ein Porzellanrohr umgefüllt und im Hochvakuum geschmolzen. Dieses Verfahren eignet sich auch für $CdCl_2$, da das Eindampfen der Lösung und das anschließende Schmelzen des ausgefällten Salzes bei Temperaturen von etwa 600° in derartig langen Rohren schwer auszuführen ist.

Die erste Kolonne der Tabelle 2 gibt die Nummer des Versuches, die zweite das benutzte Salz, die dritte die Salzmenge in Gramm, die vierte den Temperaturbereich, in dem die Gase frei wurden, die fünfte die gesamten freigewordenen Gasmengen, reduziert auf 0° und 760 mm Hg und

die übrigen die Zusammensetzung dieser Gasmengen an. Bei den Analysen der Versuche 1, 3 und 4 war eine Kontraktion infolge der Art der Durchführung der Versuche — die Gase standen im Auffangegefäß mit Wasser in Berührung — nicht feststellbar. Interessant ist die Tatsache, wie große Gasmengen eine Lösung im Widerspruch mit dem Henryschen Gesetz noch enthält, trotzdem über ihr keine Fremdgase vorhanden sind. Man wird annehmen können, daß die frei gewordenen Gase an die Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels irgendwie angelagert bzw. chemosorbiert sind. Berücksichtigt man, daß das in den Kolben *E* der Fig. 2 überdestillierte Wasser wieder Gase aufgenommen haben kann, so ist dann die gesamte frei gewordene Gasmenge noch größer. An der Luft geschmolzenes $NaNO_3$ vom Gewicht von 295 g gab beim Schmelzen im Hochvakuum eine Gasmenge von 2,98 $cm^3$ ab, die folgende Zusammensetzung hatte: 10,7% Kontraktion bei Berührung mit Wasser, 26,7% $CO_2$, 2,6% $O_2$, 0,8% CO und 69,8% Restgas.

Der Vergleich dieser Zahlen mit denen der Tabelle 1 und 2 zeigt, daß in der Zusammensetzung der frei gewordenen Gase kein wesentlicher Unterschied besteht. Für die Tatsache, daß es sich um lose Verbindungen handelt, deren Beständigkeit mehr oder minder groß ist, spricht die Beobachtung, daß die Gasabgabe bei einer bestimmten Temperatur sehr stark einsetzt, bei Temperatursteigerung wieder abnimmt und dann wieder bei einer höheren Temperatur stark auftritt. Beim $NaNO_3$ lagen diese Temperaturbereiche bei 180 bis 220° C und um 300° C, während zwischen 220° und 300° C die Gasabgabe gering ist. Weiter folgt aus der Tabelle 2, daß die frei gewordene Gasmenge in dem Temperaturbereich, in dem das Salz ausfällt und die Hauptmenge des Wassers verliert, größer ist, als in dem anschließenden höheren Temperaturbereich. Auffällig ist weiter die aus der Tabelle 2 sich ergebende Feststellung, daß die $CO_2$-Abgabe in dem höheren Temperaturbereich stärker ist als in dem tieferen. Die Frage, wie die $CO_2$-Abgabe zustande kommt, läßt sich nicht endgültig klären, da $CO_2$ außer durch Zerfall der durch Chemosorption von Gasen mit dem Salz entstandenen Verbindungen weiter durch Reaktion des Salzes mit den Glaswänden und durch Zersetzung von Staubteilchen und ähnlichen Verunreinigungen freiwerden kann, trotzdem bei allen Salzen auf die Befreiung von den zuletzt genannten Stoffen besondere Sorgfalt gelegt wurde. Die Versuche der Tabelle 1 sprechen dagegen, daß die $CO_2$-Gasabgabe nur von den staubförmigen Verunreinigungen herrühren kann. Ebenso kann die $CO_2$-Abgabe nicht nur durch die Reaktion zwischen Glas und Salz hervorgerufen werden, da sie gleichfalls beobachtet wurde, als das Salz im Hochvakuum gepulvert

Tabelle 2. Freigewordene Gasmenge beim Eindampfen der Salzlösungen und erstmaligen Schmelzen im Hochvakuum.

| 1 | 2 | 3 in g | 4 | 5 in cm³ | Kontraktion in % | $CO_2$ in % | $O_2$ in % | CO in % | $H_2$ in % | $CH_4$ in % | Restgase in % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $NaNO_2$ | 1900 | 18 — 180° | 80,2 | — | 17,6 | 7,2 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 75,3 |
| | | | 180 — 340° | 37,5 | — | 28,0 | 5,9 | 1,9 | 0,0 | 0,0 | 64,3 |
| 2 | NaCl | 450 | 18 — 360° | | | nicht aufgefangen | | | | | |
| | | | 360 — 820° | 14,8 | 6,9 | 49,6 | 2,3 | 4,9 | 10,1 | 0,0 | 26,2 |
| 3 | $CdCl_2$ | 200 | 18 — 250° | 30,8 | — | 11,9 | 3,9 | 5,6 | 0,0 | 0,0 | 85,1 |
| | | | 250 — 600° | 10,9 | — | 43,1 | verunglückt | | | | |
| 4 | $CdCl_2$ | 1200 | 18 — 250° | 78,1 | — | 19,8 | 3,3 | 5,9 | 0,0 | 0,0 | 71,0 |
| | | | 250 — 600° | 16,8 | — | 69,3 | 0,0 | 7,1 | 0,0 | 0,0 | 23,6 |

Tabelle 3. Freigewordene Gasmenge beim zweiten oder dritten Male Schmelzen des Salzes im Hochvakuum.

| 1 | 2 | 3 geschmolzen zum | 4 in g | 5 in g | 6 in cm³ | Kontraktion in % | $CO_2$ in % | $O_2$ in % | CO in % | $H_2$ in % | $CH_4$ in % | Restgase in % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $NaNO_3$ | 2. Male im Hochvakuum | 253 | | 1,91 | | 7,3 | 2,6 | 1,1 | 0,0 | 0,0 | 89,0 |
| 2 | $NaNO_3$ | 2. Male im Hochvakuum | 238 | 0,00 | 0,56 | 3,4 | 51,8 | 13,9 | 1,3 | 0,0 | 0,0 | 29,5 |
| 3 | $NaNO_3$ | 2. Male im Hochvakuum | 315 | 0,00 | 1,90 | 23,2 | 8,4 | 8,7 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 57,4 |
| 4 | $NaNO_3$ | Nr. 3 zum 3. Male im Hochvakuum | 315 | 0,00 | 1,57 | 21,3 | 9,3 | 7,6 | 1,4 | 0,0 | 0,0 | 60,4 |
| 5 | $NaNO_3$ | 2. Male im Hochvakuum | 590 | 0,00 | 1,83 | Analyse nicht ausgeführt | | | | | | |
| 6a | $CdCl_2$ | 2. Male im Hochvakuum | 654 | 0,00 | 2,76 | 17,1 | 43,3 | 13,9 | 3,1 | 0,0 | 0,0 | 18,6 |
| 6b | $CdCl_2$ | Nr. 6a zum 3. Male im Hochvakuum | 654 | 0,00 | 2,14 | | | | | | | |
| 7 | $CdCl_2$ | 2. Male im Hochvakuum | 495 | 0,00 | 4,73 | 5,3 | 76,7 | 0,4 | 1,8 | 0,0 | 0,0 | 15,8 |

und anschließend, ohne daß Luft mit dem Pulver in Berührung kam, in demselben Glasrohr nochmals geschmolzen wurde, wobei wieder eine $CO_2$-abgabe beobachtet wurde, obwohl erwartet werden konnte, daß sie jetzt wesentlich schwächer zur Geltung kommen würde. Besonders ausgeprägt ist sie beim $CdCl_2$ und spricht für die Existenz von mit diesem Salz eingegangenen chemosorbierten Verbindungen. Vergleicht man die in den Versuchen 3 und 4 der Tabelle 2 abgegebenen Gasmengen miteinander, so scheint bei der Wechselwirkung zwischen Glas und Salz eine nicht unerhebliche Gasmenge frei zu werden. Hervorgehoben muß werden, daß das geschmolzene Salz nach den angewandten Entgasungszeiten in keinem Falle Wasserdampf abgegeben hat, so daß der Schluß berechtigt zu sein scheint, daß durch Schmelzen im Hochvakuum ein wasserfreies Salz herzustellen ist.

Ist es mit der eben beschriebenen Methode gelungen, ein vollständig gasfreies Salz zu erzeugen, so darf es beim nochmaligen Umschmelzen im Hochvakuum keine Gase abgeben. Um diesen Schluß nachzuprüfen, wurde das Salz in möglichst großen Stücken in vorher im Vakuum ausgeheizte Glasrohre eingefüllt und unter Abpumpen der frei werdenden Gase geschmolzen. Die Ergebnisse dieser Schmelzversuche sind in Tabelle 3 dargestellt.

In der ersten Kolonne ist die Nummer des Versuches, in der zweiten die Salzsorte, in der dritten, um die wievielte Schmelzung im Hochvakuum es sich handelt, in der vierten die Salzmenge in g, in der fünften die nach dem vorher beschriebenen Verfahren frei gewordene Wassermenge in g, die bei sämtlichen Versuchen Null ist und zeigt, daß aus dem geschmolzenen Salz nach einer genügend langen Entgasung kein Wasser mehr frei wird, in der sechsten die Gesamtmenge des Gases und in den folgenden die Zusammensetzung der Gasmenge angegeben.

Da das geschmolzene $NaNO_3$ sich mit steigender Temperatur im Vakuum immer mehr zersetzte — bei einer Temperatur von 530° bildeten sich innerhalb kurzer Zeit 50 bis 200 ccm Gas — wurde die Temperatur beim Entgasen nicht über 340° gesteigert. Infolge der Zersetzung konnte selbst nach stundenlangem Entgasen der Salzschmelze nur ein Druck von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg erreicht werden. Für eine Zersetzung von $NaNO_3$ spricht die starke Kontraktion der abgegebenen Gasmenge, wenn sie mit Wasser in Berührung kam, ebenso die Bildung eines weißgrauen Niederschlages in der trockenen Bürette, allem Anschein nach durch Reaktion der frei werdenden Gase mit dem Quecksilber entstanden, so daß der Gehalt an Fremdgasen größer ist, als er in Tabelle 3 zum Ausdruck kommt. Bei

dem ersten Versuch der Tabelle 3 wurde das frei werdende Gas mit einer Geißler-Pumpe, bei den übrigen mit einer Diffusionspumpe entfernt. Läßt man die Ergebnisse des zweiten Versuches der Tabelle 3 unberücksichtigt, so zeigt ein Vergleich der Versuche 1, 3, 4 und 5 miteinander, daß die heißen Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpe auf die Zusammensetzung der frei gewordenen Gase keinen entscheidenden Einfluß haben, während das kalte Quecksilber mit den kalten Gasbestandteilen zu reagieren scheint. Die Verhältnisse bei der Entgasung von Salzen sind derart verwickelt, daß es sich nicht entscheiden läßt, welchen Betrag an Gas die Wechselwirkung zwischen dem Salz und den Glaswänden liefert.

Ähnliche Verhältnisse wurden beim $CdCl_2$ beobachtet. Auf eine, jedoch gegenüber $NaNO_3$ weit weniger ausgepägte Zersetzung wies gleichfalls die Bildung eines weißgrauen Salzes in der wasserfreien Meßbürette, der schwarze Niederschlag, der um so stärker auftrat, je öfter das Salz im Hochvakuum geschmolzen war und der wahrscheinlich aus Cadmium besteht, was jedoch nicht experimentell nachgewiesen wurde, und schließlich die beträchtliche Kontraktion der Gasmenge, als sie aus der trockenen in die feuchte Meßbürette eingeleitet wurde, hin (vgl. Tabelle 3). Auf die Schwierigkeit, vollständig gasfreies $CdCl_2$ herzustellen, weisen folgende Versuche hin. 654 g des durch Eindampfen der Salzlösung im Vakuum und durch anschließendes Schmelzen im Hochvakuum erhaltenen $CdCl_2$ wurden abermals mehrere Stunden lang im flüssigen Zustande entgast. Als schließlich als niedrigster Druck $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ mm Hg erreicht worden war, wurde der Hahn zur Diffusionspumpe geschlossen und festgestellt, daß bei einer Temperatur von 600° und einem Volumen von etwa 1400 cm³ der Druck nach 10 Minuten auf $5{,}04 \cdot 10^{-3}$, nach 20 Minuten auf $1 \cdot 10^{-2}$ und nach 30 Minuten auf $5{,}25 \cdot 10^{-2}$ mm Hg angewachsen war. Daraus und aus der Tatsache, daß die gesamte frei gewordene Gasmenge 2,76 cm³ betrug, ersieht man, daß das schon vorher im Hochvakuum geschmolzene Salz nicht vollständig gasfrei erhalten wurde. Um dies nochmals nachzuprüfen und gleichzeitig festzustellen, inwieweit die Gasabgabe durch eine Wechselwirkung zwischen Salz und Glas bedingt war, wurde das Salz, das jedoch zuvor bei einem Stickstoffdruck von 0,711 cm Hg gepulvert worden war, wobei jedoch der adsorbierte Stickstoff wegen der reinen Adsorption (vgl. S. 214) durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur entfernt werden konnte, in demselben Glasrohr, ohne daß Luft eingelassen wurde, nochmals geschmolzen, wobei 2,14 cm³ Gas frei wurden. Mit einer gewissen Sicherheit läßt sich der Schluß ziehen, daß eine Reaktion zwischen Salz und Glas nicht allein für die Gasabgabe verantwortlich zu machen ist. NaCl wurde wegen seines

hohen Schmelzpunktes beim Eindampfen auf 360° erhitzt und sodann in einem Porzellanrohr, das vorher bei 1200° entgast worden war, geschmolzen. Für eine Wechselwirkung zwischen Salz und Porzellanwänden spricht der $H_2$-Gehalt in Zeile 3 der Tabelle 2, der bei den Versuchen mit $NaNO_3$ und $CdCl_2$, die in Glasgefäßen geschmolzen wurden, nicht gefunden wurde. Bei einer zwei Stunden langen Entgasung des geschmolzenen NaCl im Hochvakuum wurde eine Wasserabgabe nicht festgestellt. Nach früher[1]) ausgeführten Versuchen läßt sich NaCl durch bloßes Schmelzen im Hochvakuum nicht entgasen. Ob durch Destillieren von NaCl die in diesem Salz befindlichen gasförmigen und festen Verunreinigungen sich entfernen lassen, müssen Versuche zeigen. Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, wie schwer sich das Ziel, von festen und gasförmigen Verunreinigungen freie Salze herzustellen, erreichen läßt. Erkennt man die Hypothese als richtig an, daß die Gasabgabe in der Hauptsache durch Zersetzung von chemosorbierten Verbindungen hervorgerufen wird, so kommt den auch beim Schmelzen nicht zerfallenen eine gewisse Stabilität zu, so daß nicht zu befürchten ist, daß ein Freiwerden von Gasen durch den Zerfall der chemosorbierten Verbindungen und eine Bedeckung der Oberfläche bei den Adsorptionsmessungen stattfindet. Außerdem ist zu beachten, daß es wahrscheinlich ist, daß bei der in dieser Abhandlung besprochenen Reinigung und Entgasung der Salze derartige gasabgebende Verbindungen nur an einzelnen Stellen der Oberfläche vorhanden sein werden.

Gegen dieses Verfahren, die Salze durch Eindampfen im Vakuum von Gasen zu befreien, kann man einwenden, daß das eingedampfte Salz durch Zersetzung und Hydrolyse verunreinigt wird. Um diesen Einwand auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurden zahlreiche Versuche angestellt, über deren Ergebnis hier nur kurz berichtet werden soll. Als Indikatoren wurden Phenolphthalein, Methylorange und Methylrot verwandt. Vor den Messungen wurde das verwandte Wasser auf seinen Umschlagspunkt untersucht. $NaNO_3$ wurde als käufliches Salz pro analysi und als ein nach der beschriebenen Reinigung im Vakuum eingedampftes und anschließend im Hochvakuum nochmals umgeschmolzenes Salz verwandt, wobei das Salz im letzten Falle in groben Stücken und als feines Pulver benutzt wurde. In zahlreichen Versuchen, in denen mitunter Salzmengen von 40 g verwandt wurden, wurde gefunden, daß je nach dem benutzten Indikator ein oder zwei Tropfen (0,04 bzw. 0,08 $cm^3$) n/10 HCl- bzw. NaOH-Lösung einen Farbenumschlag hervorriefen. Dasselbe Ergebnis zeigten die Messungen mit NaCl, wo außerdem ein bei 300° im Vakuum ein-

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

gedampftes, ein im Hochvakuum sublimiertes und leicht zerreibbares und ein sublimiertes und zusammengesintertes NaCl verwandt wurden. Dieses neutrale Verhalten bei $NaNO_3$ und NaCl ist verständlich, weil diese Salze eine starke Säure und eine starke Base enthalten.

Anders liegen die Verhältnisse beim $CdCl_2$, bei dem als Indikator nur Methylrot verwandt wurde. Die Proben dieses Salzes waren folgende: Als reinst bezogenes $CdCl_2$ und $CdCl_2$ für wissenschaftliche Zwecke. Beide Salzsorten wurden mehrmals umkristallisiert, wobei nach jedem Umkristallisieren titriert wurde. Ferner hochvakuumgeschmolzenes Salz in großen Kristallen und als feines Pulver, im Vakuum sublimiertes Salz, vakuumgeschmolzenes Salz, das anschließend bis viermal umkristallisiert wurde, wobei gleichfalls jedesmal titriert wurde. Ein praktisch neutrales Verhalten zeigte ein im Vakuum sorgfältig sublimiertes Salz. Dagegen mußten bei den im Hochvakuum geschmolzenen $CdCl_2$-Proben, die in Form von großen Kristallen und als Pulver verwandt wurden, mehrere ccm n/10 HCl-Lösung zugegeben werden; so erforderten 26,74 g $CdCl_2$ 3,05 ccm n/10 HCl-Lösung für den Farbenumschlag. 25 g des als reinst bezogenen $CdCl_2$ benötigten 4,9 ccm n/10 NaOH-Lösung für den Farbenumschlag. Für 25 g $CdCl_2$ für wissenschaftliche Zwecke waren 1,8 ccm n/10 NaOH-Lösung für den Farbenumschlag notwendig. Bei beiden Salzsorten konnte durch eine bzw. mehrmalige Umkristallisation erreicht werden, daß ein bis zwei Tropfen (0,04 bis 0,08 ccm n/10 HCl-Lösung) für den Farbenumschlag genügten. Voraussetzung war, daß das Trocknen des Salzes an der Luft vor sich ging. Wurde es in einer Porzellanschale an der Luft erhitzt, so waren einige ccm n/10 HCl-Lösung erforderlich, um den Farbenumschlag hervorzurufen. Während zwei Parallelversuche mit ein und derselben Salzsorte reduzierbare Werte ergaben, waren für verschiedene $CdCl_2$-Proben keine übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Berücksichtigt man, daß diese durch das Schmelzen hervorgerufenen Beimengungen in den Salzkristallen gleichmäßig verteilt sind, so läßt sich, falls man ihre Mengen feststellt und die Oberfläche des Pulvers in Rechnung setzt, abschätzen, in welchem Maße die Oberfläche des Adsorbens durch diese Produkte verunreinigt ist. Da beim NaCl eine Zersetzlichkeit nicht vorhanden ist und es sich durch Sublimation reinigen und entgasen läßt, ist es für Adsorptionsversuche als ein geeignetes Salz zu betrachten, während $CdCl_2$ dieser Forderung in diesem hohen Maße — durch Sublimation erhält man ein neutrales Salz — nicht genügt.

*Die Herstellung von Adsorbensoberflächen.* Die nächste Aufgabe bestand darin, aus den nach dem eben beschriebenen Verfahren gereinigten Salzen

Adsorbensoberflächen zu erzeugen, die möglichst den in der Einleitung genannten Forderungen genügen. Das als Adsorbens dienende Salz wurde in dem an eine Entgasungsapparatur angesetzten Pulverrohr *A* der Fig. 3 im Hochvakuum geschmolzen. Nach Schließen des Hahnes $H_1$ wurde das Pulverrohr abgenommen und in dem Magnetfelde eines Solenoids hin und her bewegt, wobei ein Eisenstab *G*, der eine Länge von 160 mm, einen Durchmesser von 15 mm und vier 10 mm lange, geschärfte und gehärtete Spitzen besaß, mit diesen Spitzen gegen das Salz stieß und es zu einem feinen Pulver zerkleinerte. Das Salz am Boden des Pulverrohres *A*, in dem sich beim Schmelzen etwa vorhandene schwere Verunreinigungen absetzen konnten, wurde nicht gepulvert. Der Durchmesser des Pulverrohres schwankte zwischen 36 und 44 mm. Bei dieser Herstellung des Pulvers im Hochvakuum wurde das Pulver dem Einfluß der Atmosphäre vollständig entzogen, so daß die Adsorptionsmessungen an sauberen Oberflächen angestellt werden können. Nach diesem Verfahren kann man immer wieder Pulver derselben Oberflächenbeschaffenheit erzeugen. Sieht man von der gewaltsamen Zerstörung der Salzkristalle ab, durch die Gitterstörungen an der Oberfläche hervorgerufen werden und deshalb keine Oberfläche mit vollständig gleicher Anordnung der Gitterbausteine vorhanden ist, so soll doch hervorgehoben werden, daß die Oberflächen nur aus den Bausteinen des Adsorbens bestehen und vor allem das Zustandekommen chemosorbierter Verbindungen, die bei der Erzeugung der Oberflächen an der Atmosphäre entstehen, vermieden worden ist. Leitet man zu dem kompakten Salz vor dem Pulvern ein Gas von bestimmtem Druck ein und pulvert dann das Salz in diesem Gase, so geht die Adsorption im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche vor sich; die Adsorption wird nur an jungfräulichen Oberflächen gemessen, da die Oberflächen des kompakten Salzes ebenso wie die Glaswände vorher adsorbiert haben. Infolge der Art der Herstellung des Adsorbenspulvers wird es dauernd bewegt, so daß die gesamte Oberfläche der Adsorption ausgesetzt ist. Durch anschließende Ausführung eines Rückversuches ist durch die Feststellung, ob das eingeleitete Gas vollständig wieder zurückgewonnen werden kann, der Nachweis zu erbringen, ob nur eine reine Adsorption vorhanden ist. Diese Frage läßt sich weiter dadurch beantworten, daß ohne und nach vorhergehendem Evakuieren weitere Hin- und Rückversuche aufgenommen werden, die im Falle einer reinen Adsorption mit der zuerst gemessenen Adsorptionsisotherme zusammenfallen müssen, anderenfalls ist das Vorhandensein einer Ab- bzw. Chemosorption in Betracht zu ziehen. Über derartige Messungen, durch die der Nachweis der Art der Gasbindung,

ob neben der Adsorption noch eine Absorption bzw. eine Chemosorption vorhanden ist, wird weiter unten berichtet werden, wo zweckmäßigerweise die Versuchsapparaturen und die Versuchsführung beschrieben werden.

*Versuchsergebnisse.* Das leere Pulverrohr $A$ der Fig. 3, das aus Durobaxglas bestand und in das durch den Schliff $S_1$ der Pulverstab $G$ gelegt wurde, wurde bei einer Temperatur von 600° entgast, das ein- bzw. mehrmals im Hochvakuum geschmolzene Salz in möglichst großen Stücken eingefüllt und dann unter fortwährendem Abpumpen der frei werdenden Gase, die aufgefangen und analysiert wurden, geschmolzen. Bei den zuerst angestellten Versuchen fehlte der Schliff $S_1$ an dem Pulverrohr $A$, so daß der Pulverstab $G$ vor dem Zuschmelzen des Rohres $A$ eingesetzt und das Salz durch den Schliff $S_2$ eingefüllt wurde. Während in diesem Falle der Pulverstab beim Schmelzen des Salzes durch das Magnetfeld einer Spule gehalten wurde, konnte er bei Verwendung des Schliffes $S_1$ an einem Haken $E$, der an einem Sieb $D$, das durch eine Stahlfeder $F$ gegen den Rand des Innenschliffes gedrückt wurde und das die groben Salzstücke zurückhielt, befestigt war, aufgehängt werden. Das Pulverrohr $A$ mit dem geschmolzenen, im Hochvakuum befindlichen Salz wurde an das Mc Leod $B$ der Fig. 3, das über den Hahn $H_3$ mit der Diffusionspumpe und dem Gasometer verbunden war, angesetzt. Nach Evakuieren des Mc Leods und Nachprüfung des Hochvakuums im Pulverrohr $A$ wurde ein geeigneter Stickstoffdruck eingeleitet und der Druck durch Öffnen des Hahnes $H_1$ im Verlauf großer Zeiten wiederholt gemessen, um festzustellen, ob ein Hineindiffundieren in das Salz oder in schwer zugängliche Hohlräume stattfand. Beim NaCl und $CdCl_2$ hatte sich der Gleichgewichtsdruck nach kurzer Zeit ausgebildet. Auf die beim $NaNO_3$ vorliegenden Verhältnisse wird weiter unten kurz eingegangen werden. Eine Temperaturkonstanz von etwa $^1/_{100}$° war dadurch gewährleistet, daß sich Mc Leod $B$ und Pulverrohr $A$ vollständig in einem früher beschriebenen[1]) Thermostaten befanden. Nach

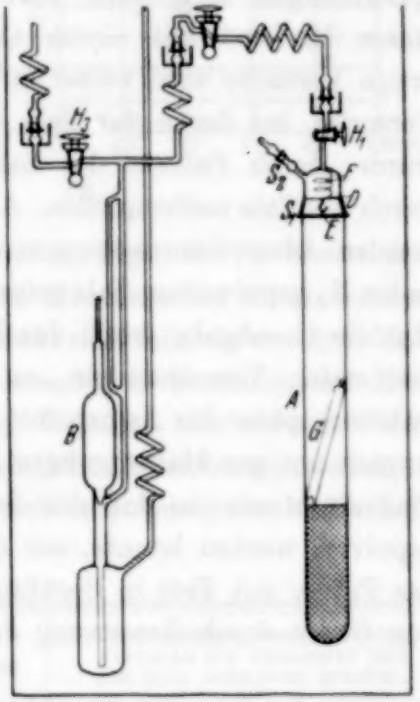



Fig. 3.

[1]) F. Durau u. V. Schratz, ZS. f. phys. Chem. (A) **159**, 115, 1932.

dem Schließen des Hahnes $H_1$ und Abnehmen des Pulverrohres $A$ wurde das geschmolzene Salz nach dem eben beschriebenen Verfahren gepulvert. Nach dem Ansetzen des Rohres $A$, Evakuieren des Mc Leods $B$ und Einstellen desselben Druckes mit Hilfe einer genügend großen Geißler-Pumpe, wie er in dem Pulverrohr $A$ vor dem Pulvern herrschte, wurde nach Öffnen des Hahnes $H_1$ aus der Druckänderung und dem Volumen der Versuchsapparatur die adsorbierte Menge berechnet. Ebenso kann die Adsorption an jungfräulichen Oberflächen bei höheren Drucken, etwa beim Atmosphärendruck festgestellt werden, wenn die Druckmessungen statt mit einem Mc Leod mit einem Quecksilbermanometer erfolgen. Über derartige Versuche wird weiter unten berichtet werden. Ergänzt wurden die Versuche, bei denen das Salz unter geringen Stickstoffdrucken gepulvert wurde, durch Pulvern des Salzes im Hochvakuum, um die Gasabgabe durch das Salz nachzuprüfen. An diesem im Hochvakuum erzeugten Pulver wurden Adsorptionsmessungen angestellt, um die Ergebnisse, die an dem unter $N_2$ gepulvertem Salz gefunden wurden, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Um die Gasabgabe durch das Fett möglich gering zu machen, wurde bei den ersten Versuchen ein im Vakuum umgeschmolzenes Fett benutzt, während später das Apiezonfett $L$ verwandt wurde. Die Schliffe $S_1$ und $S_2$ wurden nur zur Hälfte gefettet, weiter befand sich vor dem Hahn $H_1$ ein Platindrahtnetz, so daß das Salzpulver abermals geschmolzen und dann gepulvert werden konnte, um die Messungen zu reproduzieren, ohne daß das Pulver mit Fett in Berührung gekommen war, so daß ein Freiwerden von Gasen durch Zersetzung des Fettes nicht zu befürchten war.

*Versuche, bei denen Fett- und Quecksilberdämpfe nicht vermieden worden sind.*

*1. Versuche mit* $CdCl_2$. Von dem Versuchsmaterial an $CdCl_2$ bei Untersuchung der Adsorption von Stickstoff bei geringen Drucken sollen Messungen von Reckers wiedergegeben werden, die nach Abschluß der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche zwecks Wiederholung eigener Messungen veranlaßt worden sind und die in dieser Abhandlung gefundenen Ergebnisse bestätigt haben. Die Messungen, für die Herrn Reckers bestens gedankt sei, sollen an Hand der Tabelle 4, die einen Überblick über die umfangreichen Messungen gibt, und der Fig. 4 und 5, in denen zum Teil die Messungen graphisch dargestellt sind, betrachtet werden.

In einem bei 600° entgasten Durobaxglasrohr wurden 398 g $CdCl_2$ im Hochvakuum geschmolzen und nach dem Erkalten der Salzschmelze mit der in Fig. 3 gezeichneten Apparatur ein Adsorptionsversuch ausgeführt, der in der in Tabelle 4 dargestellten Übersicht über die Versuche

in der ersten Reihe und dessen Meßpunkte in Fig. 4 als Kreise mit einem Punkt, in der die adsorbierte Menge in Abhängigkeit vom Druck angegeben ist, dargestellt sind. Anschließend wurde der in der zweiten Zeile der Tabelle 4 angegebene Rückversuch ausgeführt. Um die folgenden Versuche kurz und übersichtlich zu beschreiben, werden sie mit der in der zweiten Kolonne genannten Versuchsnummer bezeichnet, während die erste Kolonne angibt, ob und wieviel von dem Salz bei den in der zweiten Kolonne genannten Versuchen gepulvert ist. Nachdem das Pulverrohr und das McLeod evakuiert worden waren, wurde der Hinversuch 3, der in Fig. 4 durch Kreise dargestellt ist, zwecks Reproduktion des ersten Hinversuches unternommen. Aus der Lage der Meßpunkte der Versuche 3 läßt sich, falls wir von dem Meßpunkt ⊹ absehen, die Meßgenauigkeit ablesen. Die Streuung der Meßpunkte ist dadurch bedingt, daß bei einem Volumen von etwa 1000 cm³ schon geringe Fehler bei der Druckmessung starke Abweichungen bedingen. Zum Teil sind sie jedoch durch die damals noch nicht beachtete Meßtechnik

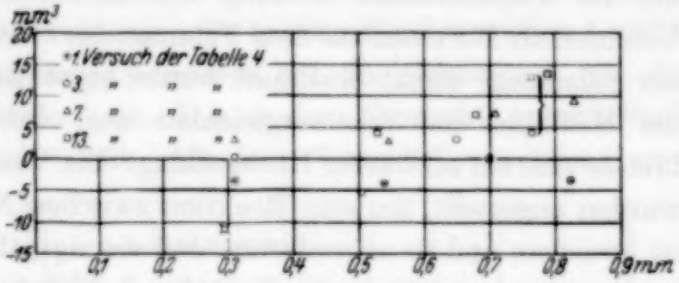



Fig. 4.

Tabelle 4.

| Form des Pulvers | Versuchs-Nr. | Art des Versuches | Bemerkungen, nach welchem Versuche die Apparatur und das Salz evakuiert wurden. |
|---|---|---|---|
| Kompaktes Pulver | 1 | Hinversuch | |
| | 2 | Rückversuch | Nach 2 Apparatur evakuiert |
| | 3 | Hinversuch | |
| Zwischen den Versuchen 3 und 4 wurde das sublimierte und die erste Hälfte des Salzes gepulvert | | | |
| Sublimiertes Salz und die Hälfte des kompakten Salzes gepulvert | 4 | Rückversuch | |
| | 5 | Hinversuch | |
| | 6 | Rückversuch | Nach 6 Apparatur evakuiert |
| | 7 | Hinversuch | |
| | 8 | Rückversuch | |
| | 9 | Hinversuch | |
| Zwischen Versuch 9 und 10 wurde die zweite Hälfte des Salzes gepulvert | | | |
| Salz gepulvert | 10 | Rückversuch | |
| | 11 | Hinversuch | |
| | 12 | Rückversuch | Nach 12 Apparatur evakuiert |
| | 13 | Hinversuch | |
| | 14 | Rückversuch | |

an einem Mc Leod, über die in Kürze berichtet wird, zurückzuführen. Die Durchführung dieser Versuche war durch eine Reihe von Gründen bedingt: die Hinversuche 1 und 3 der Tabelle 4 sind als Blindversuche anzusehen, auf die weitere Versuche bezogen werden können. Für die Berechnung dieser Versuche wurde ein solches Volumen gewählt, das die Meßpunkte um die Abszissenachse streuten. Als nach Abschluß der Versuche dieses Volumen als Differenz aus dem Volumen des Pulverrohres und des Volumens der Salzmenge direkt bestimmt wurde, ergab sich ein Wert, der innerhalb der Meßfehler mit ihm vergleichbar war. Infolge Zersetzung des $CdCl_2$ bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Die Versuche 1 und 3 der Tabelle 4 wurden angestellt, um eine Reaktion zwischen $N_2$ und diesem Niederschlag zu erreichen und so zu verhüten, daß die eigentlichen Messungen durch die sonst später stattfindende Reaktion verfälscht wurden. Daß diese Befürchtung allem Anschein nach nicht berechtigt war, folgt daraus, daß die Versuche 1 und 3 innerhalb der Meßfehler zusammenfallen, die Gleichgewichtsdrucke sich schnell einstellten und selbst nach Stunden und Tagen sich nicht änderten. Die Versuche 1 und 3 können gleichsam als Leerversuche angesehen werden, bei denen die Adsorption an den Glaswänden und der Oberfläche des kompakten Materials enthalten ist, die jedoch, wie die weiteren Ausführungen zeigen werden, innerhalb der Meßfehler liegt. Pulvert man das Salz unter einem bestimmten Stickstoffdruck, so wird nur die Adsorption an den neu entstandenen Oberflächen gemessen. Um die Frage, welche Art der Gasbindung beim $CdCl_2$ vorliegt, exakt zu lösen, wurde nicht das gesamte Salz auf einmal, sondern in einzelnen Abschnitten gepulvert. Auf diese Weise konnte nochmals geprüft werden, ob der schwarze Niederschlag und auch das sublimierte Salz Chemosorptionen mit dem Stickstoff eingingen. Selbst wenn dies der Fall gewesen wäre, hätte die Frage, ob beim $CdCl_2$ eine reine Adsorption vorliegt, entschieden werden können, da es wahrscheinlich ist, daß bei dem zuletzt ausgeführten Pulvern eine Chemosorption zwischen $N_2$ und dem schwarzen Niederschlag bzw. sublimierten Salz bei der langen Dauer der Messungen praktisch als beendet hätte betrachtet werden können.

Nach der letzten Messung des Versuches 3 der Tabelle 4 wurde zuerst das sublimierte Salz gepulvert, wobei bei einer Druckänderung von 0,0032 mm Hg die adsorbierte Gasmenge 3,7 $mm^3$ betrug. Anschließend wurde die Hälfte des geschmolzenen Salzes gepulvert, worauf bei einer Druckänderung 0,0050 mm Hg eine adsorbierte Gasmenge von 5,8 $mm^3$ gemessen wurde. Die Zunahme in der adsorbierten Gasmenge im Betrage von 9,5 cm ist in Fig. 4 durch die an der geschweiften Klammer befindlichen

Meßpunkte, die die Adsorption vor und nach dem zweimaligen Pulvern darstellen, veranschaulicht. Anschließend wurde der Rückversuch 4, ohne daß evakuiert wurde, der Hinversuch 5 und der Rückversuch 6 der Tabelle 4 angestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist auf eine reine Adsorption zu schließen. Nach dem Versuch 6 wurde die Apparatur evakuiert und der Hinversuch 7 aufgenommen, dessen Meßpunkte in Fig. 4 als △ bezeichnet sind. Der Gang dieser Meßpunkte gegen die bei den Blindversuchen 1 und 3 weist infolge des systematischen Charakters auf eine Adsorption hin, die jedoch innerhalb der Meßfehler liegt. Der an dem Versuch 7 anschließend aufgenommene Rückversuch 8 fällt mit dem Versuch 7 zusammen und spricht für eine reine Adsorption. Ohne daß evakuiert wurde, wurde anschließend der Hinversuch 9, dessen Meßpunkte in Fig. 5 mit ■ bezeichnet sind, angestellt. Die gegenüber dem in Fig. 4 mit △ bezeichneten Versuch tiefere Lage der Meßpunkte liegt innerhalb der Meßgenauigkeit, wobei vor allem noch berücksichtigt werden muß, daß, da vor diesem Versuch nicht evakuiert wurde, die Meßfehler bei den zahlreichen davor angestellten Versuchen sich im ungünstigen Sinne addiert haben können. Nach Aufnahme des Meßpunktes ■ der Fig. 5, bei dem die geschweifte Klammer gezeichnet ist, wurde der Rest des Salzes gepulvert, wobei bei einer Druckänderung von 0,0032 mm Hg eine adsorbierte Gasmenge von 3,7 $mm^3$ — in Fig. 5 verbindet die geschweifte Klammer die Meßpunkte vor und nach dem Pulvern — gemessen wurde. Die weiteren in der Fig. 5 und Tabelle 4 wiedergegebenen Messungen sprechen für eine reine Adsorption des Stickstoffs, wie aus dem durch + bezeichneten Rückversuch 10, aus dem mit ● gekennzeichneten Hinversuch 11, vor dem das Adsorbens nicht evakuiert wurde, und dem anschließend ausgeführten und durch ✳ dargestellten Rückversuch 12 folgt. Das Versuchspulver wurde nun evakuiert und der Hinversuch 13 angestellt, dessen Meßpunkte in Fig. 4 mit □ bezeichnet sind. Der kaum in Erscheinung tretende Gang gegenüber dem mit △ gekennzeichneten Versuch 7 zeigt, daß die Adsorption innerhalb der Meßfehler liegt — der anschließend ausgeführte Rückversuch spricht für eine reine Adsorption — und steht im Einklang mit der gleichfalls sehr schwachen und innerhalb der Meßfehler fallenden Adsorption beim Pulvern der restlichen Salzmenge. Auf jeden Fall ist die schwache Adsorption beim Pulvern

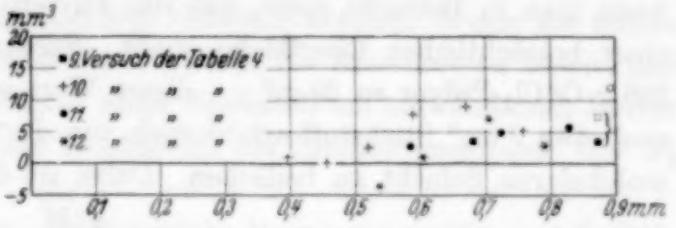



Fig. 5.

in Gegenwart des Adsorptivs bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß die Adsorption im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche des Salzes stattfindet, das nach der schon beschriebenen Methode recht weitgehend von fremden Gasen befreit sein muß und bei der die Oberfläche der mit Gewalt zerstörten Kristalle mit Gitterstörungen bedeckt ist. Auch der Umstand, daß die neu entstehenden Oberflächen bei der Art der Herstellung des Adsorbens infolge der Bewegung des Pulvers vollständig mit dem Adsorptiv in Berührung kommen, ist für den Vorgang der Adsorption als günstig anzusehen.

Auffällig ist die den Meßfehler kaum überschreitende Adsorption, wenn man in Betracht zieht, daß das Pulvern ein sehr feines Pulver mit einer beträchtlichen Oberfläche ergibt. Schätzt man die Oberfläche der 398 g $CdCl_2$-Pulver zu 20 $m^2$ — dieser Wert ist sicherlich zu klein — so sind etwa 2 $cm^3$ Stickstoff erforderlich, um die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Dabei ist der Durchmesser des Stickstoffmoleküls nach der Formel $d = \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 1{,}236 \cdot 10^{-8}$ cm, wo $M$ das Molekulargewicht und für die Dichte $s$ der Wert im kritischen Punkt gewählt worden ist, so daß sich eine möglichst große Anzahl von adsorbierten Schichten ergibt. Da adsorbierte Gasmengen von 10 $mm^3$ gemessen werden können und in dem eben beschriebenen Versuch ein derartiger Betrag adsorbiert wird, so ist die Bedeckung der Oberfläche höchstens $^1/_2$%. Tatsächlich ist die Bedeckung der Oberfläche bei diesen Experimenta crucis weit kleiner, und zwar selbst an Oberflächen, die noch mit keinem Gase in Berührung gekommen sind.

Die in Tabelle 4 erwähnten Versuche lassen sich auch beim Atmosphärendruck machen, falls man für die Messungen die von Durau und Schratz beschriebene Apparatur zu Hilfe nimmt. Von 654 g $CdCl_2$ — experimentell wurde festgestellt, daß das geschmolzene $CdCl_2$ keinen Wasserdampf abgab — wurden unter einen Anfangsdruck von 728,9 mm Hg mehr als 300 g gepulvert, wobei eine Adsorption von 1,13 $cm^3$ Stickstoff, reduziert auf $0^0$ und 760 mm Hg, festgestellt wurde. Da der Druck höchstens auf $\pm\,^1/_{10}$ mm Hg bestimmt werden kann, können Gasmengen bei einem toten Volumen von 1000 $cm^3$ bestenfalls auf $\pm$ 0,13 $cm^3$ gemessen werden.

Da man auf Grund von Adsorptionsmessungen von $N_2$ an NaCl[1]) in großer Annäherung auf eine Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Gasmenge schließen darf, so ist die eben festgestellte Adsorption

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

mit den Ergebnissen bei Drucken unterhalb 1 mm Hg im Einklang. Aus den Messungen läßt sich auf eine reine Adsorption von $N_2$ schließen. Der adsorbierte Betrag von 1,13 $cm^3$ reicht sicherlich nicht aus, um die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken.

*2. Versuch mit* NaCl. In ein bei 1200° ausgeheiztes Porzellanrohr wurden 454 g Kochsalz, das im Vakuum eingedampft und auf 360° erhitzt worden war, geschmolzen, wobei auf das Porzellanrohr eine Kappe in Form des oberen Teiles des Pulverrohres mit Siegellack aufgekittet war. Das NaCl wurde unter einem Druck von 0,42 mm Hg nach dem beim $CdCl_2$ beschriebenen Verfahren gepulvert. Adsorbiert wurden 0,017 $cm^3$, die nur einen Bruchteil der Salzoberfläche bedecken können. Wegen der reinen Adsorbierbarkeit von $N_2$ durch NaCl besteht die Annahme zu Recht, daß die Herstellung von NaCl-Pulver unter Stickstoff ein einwandfreies Pulver liefert, das sich durch bloßes Evakuieren bei Zimmertemperatur von $N_2$ befreien läßt.

*3. Versuche mit* $NaNO_3$. Umfangreiche Messungen wurden mit $NaNO_3$ angestellt, auf die jedoch sehr kurz eingegangen wird, da $NaNO_3$ wegen seiner schon bei Zimmertemperatur beobachteten Zersetzlichkeit für Adsorptionsmessungen nicht besonders geeignet ist. Darauf weisen Versuche hin, bei denen $NaNO_3$ im Hochvakuum und unter $N_2$ gepulvert wurde, wobei beim Pulvern bei Stickstoffdrucken unterhalb 1 mm die Gasabgabe durch Zersetzlichkeit größer war, als wenn das Salz im Hochvakuum gepulvert wurde. Durch den Aufprall der Stickstoffmoleküle auf die Oberflächen scheint der Zerfall des $NaNO_3$ begünstigt zu werden. Der einwandfreie Nachweis für die Zersetzlichkeit des $NaNO_3$ wurde mit der in Fig. 3 gezeichneten Apparatur, bei der das Pulverrohr durch ein Adsorptionsgefäß ersetzt war und die so konstruiert war, daß das tote Volumen klein und demnach die Meßgenauigkeit groß war, geliefert. Das in dem Pulverrohr unter Stickstoff hergestellte und unter diesem Gase in das Adsorptionsgefäß eingefüllte Pulver — auf diese Weise bekam das Adsorbens mit dem Wasserdampf der Luft, der die Adsorptionsmessungen weitgehend verfälschen könnte, nicht in Berührung — wurde acht Tage lang entgast. Nach Abstellen der Diffusionspumpe wurde eine solche Gasabgabe beobachtet, daß sie nicht von den Glaswänden und dem Fett herrühren konnte, wie Versuche mit dem leeren Adsorptionsgefäß ergaben. Wurde bei den Temperaturen 20, 25 und 30° die Druckzunahme in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet, so zeigte die graphische Darstellung, daß die Drucke schwächer als proportional mit der Zeit zunehmen. Die starke Zunahme des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur nach gleichen Zeiten ergibt sich aus

folgenden Zahlen: Nach 20 Stunden betrug der Druck bei $20^0$ 0,0026, bei $25^0$ 0,0038 und bei $30^0$ 0,006, während nach 40 Stunden bei den entsprechenden Temperaturen die Zahlen 0,0032, 0,0069 und 0,0112 mm Hg lauten. Bei Wiederholung der Messungen konnten nach diesen Zeiten dieselben Drucke bei entsprechenden Temperaturen beobachtet werden, während bei einer Gasabgabe durch die Oberflächen eine Abnahme eintreten müßte. Es liegt der Schluß nahe, daß es sich um eine Zersetzung handelt.

An diesem nun einmal vorhandenen Pulver, dessen Herstellung eine nicht unbedeutende Mühe und Zeit erfordert hatte, wurden mit den Gasen He, $N_2$, $C_3H_8$ und $C_2H_2$ Adsorptionsmessungen angestellt, bei denen nach der Entgasung des Adsorbens mindestens 12 Stunden gewartet und der sich ausbildende Druck bei der Berechnung der Adsorption berücksichtigt wurde. Da sich innerhalb 36 Stunden ein Druck von 0,0031 mm Hg einstellte, kann die Gasabgabe auf die Messungen, die innerhalb 6 Stunden in dem Druckbereich von 0,1 bis 2,5 mm ausgeführt wurden, umgerechnet werden. Zu berücksichtigen jedoch ist, daß die Zersetzung und damit auch die Gasabgabe gefördert wird, wenn Gasmoleküle auf die Oberfläche aufprallen.

Den Adsorptionsmessungen lag die volumenometrische Adsorptionsmethode zugrunde. Da die Adsorption von Gasen bei geringen Drucken bei Zimmertemperatur gering ist, wurde auf die Bestimmung der Volumina der Apparatur — die Werte für das spezifische Gewicht schwanken in der vierten Stelle, es ergab sich als Mittelwert 2,2610 —, der Versuchstemperatur — die ganze Apparatur befand sich vollständig in einem Thermostaten[1]) — und des Druckes, der mehrmals gemessen wurde, großer Wert gelegt. Um den Einfluß der Abweichung des Absorptivs von dem idealen Gasgesetz, der Adsorption durch die Glaswände und der Löslichkeit im Fett zu eliminieren, wurden bei möglichst gleicher Versuchsführung wie bei den eigentlichen Adsorptionsmessungen Blindversuche ausgeführt und die gemessenen Adsorptionsisothermen damit korrigiert[2]). Beim $N_2$ läßt sich aus der Lage der Meßpunkte der Blind- und Adsorptionsisothermen, die in demselben Streuungsbereich lagen, schließen, daß $N_2$ bei $20^0$ trotz einer Adsorbensoberfläche von 20 $m^2$ nicht meßbar adsorbiert wird. Die Wiederholung der Blindkurve und der Adsorptionsisotherme ergab dieselben Meßpunkte. Nimmt man für die Größe der Oberfläche einen Wert von 20 $m^2$ an, der sicherlich zu klein ist, und berücksichtigt weiter, daß mit

[1]) F. Durau u. V. Schratz, ZS. f. phys. Chem. (A) **159**, 115, 1932. — [2]) Über den Ausbau der volumenometrischen Methode wird demnächst berichtet werden.

dieser Versuchsapparatur Gasmengen auf mindestens 2 $mm^3$ genau bestimmt werden können, so hätte nach dem auf S. 217 erwähnten Verfahren eine Bedeckung von 0,1 % der Oberfläche gemessen werden können. Auf Grund der Versuche ist die Bedeckung noch kleiner. Ebenso war eine Adsorption von Helium nicht meßbar. $C_3H_8$ wurde bei $20^0$ in gerade noch meßbarer Menge adsorbiert, da die Meßpunkte in reproduzierbarer Weise bei dem Adsorptionsversuch systematisch über denen des Blindversuches lagen. Stärker ausgeprägt war die Adsorption bei $10^0$, wie aus der in Fig. 6 gezeichneten Kurve 1 zu ersehen ist. Auf eine spezifische Adsorption, die auch bei großen Drucken gefunden wurde, weist die in Fig. 6 als Kurve 2 gezeichnete Adsorptionsisotherme von $C_2H_2$ hin. Obwohl der Siedepunkt von $C_2H_2$ tiefer liegt als der des $C_3H_8$, wird $C_2H_2$ bedeutend stärker aufgenommen als $C_3H_8$. Ob die schwach ausgeprägte Krümmung der Adsorptionsisothermen als reell anzusehen ist, muß bei der Zersetzlichkeit des $NaNO_3$-Pulvers, die vor allem die Messungen bei geringen Drucken erschwert, offen bleiben.

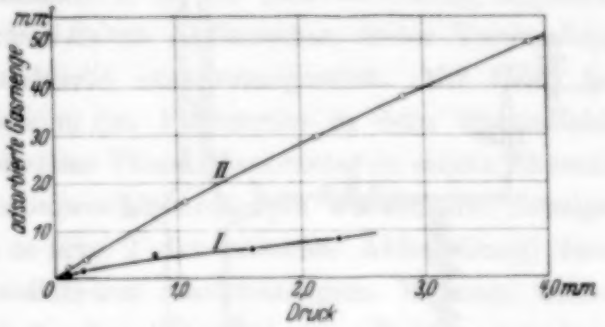


Fig. 6.

*Adsorptionsmessungen am* $CdCl_2$, *bei denen Fett- und Quecksilberdämpfe vermieden worden sind.* Um den Einfluß der Fett- und Quecksilberdämpfe zu vermeiden, diente die in Fig. 7 gezeichnete und aus Durobaxglas angefertigte Apparatur, die aus dem Pulverrohr *A* und dem Pirani-Manometer *B*, dessen Konstruktion aus der Zeichnung ersichtlich ist, bestand. Während des Pulverns wurden beide durch den Eisenschliff *C*, der durch das Magnetfeld eines Solenoids in den Gegenschliff hineingebracht oder entfernt werden konnte, voneinander getrennt. Da der Schliff sich nach dem Pulvern schwer bewegen läßt, ist es praktischer, Pirani-Manometer und Pulverrohr durch zusammengeknüllte Drahtnetzstücke, die einen Gasaustausch, jedoch kein Hindurchdringen des Pulvers gestatten, voneinander abzuschließen. Das Pirani-Manometer wurde mit dem in Fig. 3 dargestellten Mc Leod geeicht. Beide befanden sich in demselben Thermostaten und waren über eine Ausfrierfalle, die in flüssige Luft tauchte, um die Quecksilberdämpfe auszufrieren, miteinander verbunden. Nachdem das Salz durch den Ansatz *I* eingefüllt war, der darauf abgeschmolzen wurde, wurde das Rohr über die Glasfeder *K*, die Ausfrierfalle *L*, den Schliff *M* und den Hahn *H* evakuiert und das Salz im Hochvakuum geschmolzen, wobei gleichzeitig die Teile *B*

und *C* durch Erhitzen mit der Gasflamme entgast wurden. Der Pulverstab *G* wurde während des Schmelzvorganges mit einem Solenoid gehalten. Nach dem vollständigen Erkalten des Salzschmelze kam die Quecksilberfalle *L* in flüssige Luft. Es wurde ein mit einem Mc Leod gemessener Druck eingeleitet und das Pulverrohr an der verengten Stelle *O* abgeschmolzen, wobei so gearbeitet wurde, daß die Abschmelzgase abgepumpt wurden, indem das Mc Leod bei geschlossenem Hahn *H* zuerst evakuiert und dann beim Abschmelzen mit dem Pulverrohr verbunden wurde. Da die Messungen in sich nicht widerspruchslos sind, soll auf ihre Wiedergabe verzichtet werden. Ein Grund hierfür könnte darin zu suchen sein, daß die Einschmelzstellen durch die Stöße beim Pulvern undicht geworden sind, während sie bei den Messungen im Thermostaten dicht waren, weil sie mit Quecksilber bedeckt waren. Bedenklich ist weiter, daß das Pirani-Manometer infolge seiner starren Befestigung am Pulverrohr den Stößen beim Pulvern ausgesetzt war. Leider war es nicht möglich, diese beiden Gründe auf ihre Richtigkeit zu prüfen, da das Pirani-Manometer nach dem Abschneiden vom Pulverrohr infolge einer Unvorsichtigkeit zerbrach. Erschütterungen, die mit einem anderen Pirani-Manometer vorgenommen wurden, hatten auf die Druckmessungen keinen merklichen Einfluß. Obwohl beim Abschmelzen zu vermeiden versucht wurde, daß die Abschmelzgase in das Pulverrohr hineingelangten, ist dies nicht vollständig zu erreichen, da nach dem Abschmelzen das an dem Pulverrohr sitzende Ansatzstück erhitzt und langsam abgekühlt werden mußte, wobei Gase frei werden können. Eine große Anzahl Abschmelzversuche, die mit Thüringerglas und Durobaxglas, an Glasrohren und Kapillaren, im Hochvakuum und unter einem bestimmten Stickstoffdruck vorgenommen wurden, bei denen jedoch, um einen möglichst großen Effekt zu erreichen, das Abpumpen der Schmelzgase unterblieb und bei denen die Druckzunahme mit einem empfindlichen Mc Leod oder einem Pirani-Manometer gemessen wurde, ergaben, daß eine Druckzunahme beim Abschmelzen beobachtbar ist, jedoch auf

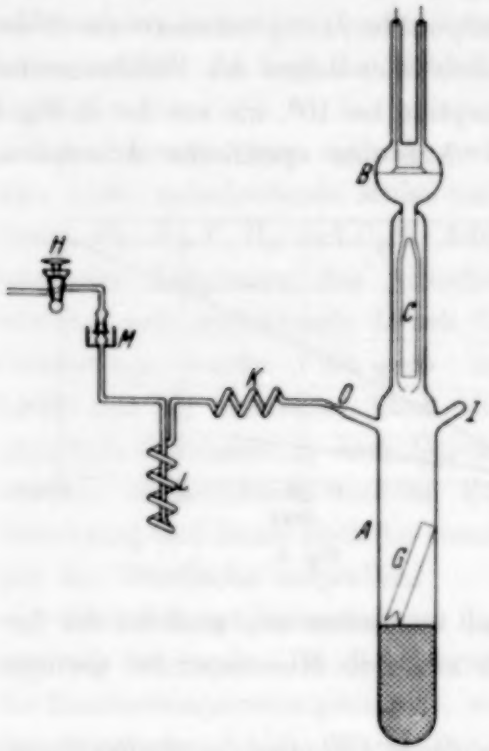


Fig. 7.

den Versuch, der mit der in Fig. 7 gezeichneten Apparatur gemacht wurde, keinen wesentlichen Einfluß hat.

Eine Wiederholung eines zweiten Versuches mit der in Fig. 7 gezeichneten Apparatur erübrigte sich, da eine Pulverapparatur aus Metall konstruiert werden konnte, bei der die eben gemachten Einwände nicht in Betracht kamen. Diese Metallapparatur bestand aus der an anderer Stelle beschriebenen[1]) Meßvorrichtung (Fig. 2 der zitierten Abhandlung) mit dem Pirani-Manometer $K$ und einem Pulverrohr, das an Stelle der Fräskammer (Fig. 1 der zitierten Abhandlung) mit Hilfe eines 1,5 m langen und leicht biegsamen Tombakschlauch $H$ an die Meßvorrichtung angesetzt war. Die einzelnen Teile wurden durch Anflanschen unter Verwendung von Bleidichtungen hochvakuumdicht zusammengesetzt. Mit Hilfe des Tombakschlauches war es möglich, das Pulverrohr in dem Magnetfelde eines Solenoids zu bewegen, wobei das Pirani-Manometer in einem Thermostaten ungestört lag. Fett- und Quecksilberdämpfe wurden mit flüssiger Luft durch das Ausfriergefäß $u$ (Fig. 2 der zitierten Abhandlung) ferngehalten. Das Pulverrohr bestand aus starkwandigem Messing, dessen Boden mit Silberlot eingelötet war. Der Eisenstab zum Pulvern war beim Schmelzen an einen Haken, der sich in dem oberen Flansch befand, aufgehängt. Das untere Ende des Rohres wurde vor dem Versuch bei 600° ausgeheizt, worauf das $CdCl_2$ im Rohr geschmolzen wurde. Um zu vermeiden, daß das feine Salzpulver ins Pirani-Manometer drang, wurde in die Durchbohrung des das Pulverrohr verschließenden Gegenflansches zerknülltes Platindrahtnetz hineingesteckt. Als das Pulverrohr mit dem geschmolzenen Salz im Thermostaten die Versuchstemperatur von 20° angenommen hatte, wurde ein $N_2$-Druck von 0,551 mm Hg eingeleitet und durch wiederholte Messungen festgestellt, daß er konstant blieb, so daß eine Diffusion des $N_2$ in das Salz oder ein Hineindiffundieren in schwer zugängliche Poren nicht stattfand. In diesem Druckbereich ist die Meßgenauigkeit zwar nicht mehr so groß, wie bei noch geringeren Drucken, aber auch in diesem Druckgebiet lassen sich kleine Druckänderungen sehr gut nachweisen. Die Gasabgabe durch die Metalle, die durch Erhitzen und Evakuieren beim Schmelzen des Pulvers entgast worden sind, kommt um so weniger zur Geltung, je größer der Druck in der Versuchsapparatur ist. Aus Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß bei lange entgasten Metallapparaturen die Gasabgabe klein wird. Das Pulvern wurde nicht in einem Zuge ausgeführt, sondern es wurden Pausen eingelegt, in denen Druckmessungen erfolgten, die in Tabelle 5 angeführt sind.

---

[1]) F. Durau u. H. Franßen, ZS. f. Phys. **89**, 757, 1934.

Tabelle 5.

| Zeit vom Beginn des Pulverns | | Druck | Zeit vom Beginn des Pulverns | | Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 Stunden | 0 Minuten | 0,551 mm Hg | 30 Stunden | 45 Minuten | 0,538 mm Hg |
| 4 „ | 30 „ | 0,546 | 32 „ | 15 „ | 0,537 |
| 6 „ | 20 „ | 0,540 | 35 „ | 15 „ | 0,537 |
| 7 „ | 20 „ | 0,548 | 62 „ | 15 „ | 0,542 |
| 8 „ | 45 „ | 0,546 | | | |

Es läßt sich im Einklang mit einer großen Reihe anderer Untersuchungen, von denen die von Langmuir[1]), Scheel und Heuse[2]), Zickermann[3]) und Durau und Franßen[4]) herausgegriffen seien, auf eine sehr geringe Adsorption schließen. Sieht man von der zweiten Messung der Tabelle 5 ab, so kommt auch ein systematischer Gang zum Ausdruck, indem mit größer werdender Pulvermenge auch die adsorbierte Gasmenge zunimmt. Ebenso wie bei den auf S. 210 beschriebenen Versuchen ist die adsorbierte Gasmenge beinahe ebenso groß, wie die Meßfehler betragen. Nachträglich wurde festgestellt, daß 150 g Salz sehr fein gepulvert worden sind. Um die Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, ob das Platindrahtnetz in der Durchbohrung des Verschlußflansches die Diffusion des Gases zum Pirani-Manometer verhinderte, wurde das untere Ende des Pulverrohres durch ein Kohlensäure-Acetonbad auf etwa $-70^0$ und weiter auch mit flüssiger Luft abgekühlt, wobei am Pirani-Manometer eine sofortige Druckabnahme beobachtet wurde. Nachdem nach der Abkühlung auf $-70^0$ das Salz wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, ergaben die in einem Zeitraum von 139 Stunden angestellten Druckmessungen innerhalb der Meßfehler denselben Wert. Demnach stellte sich auch nach Temperaturänderungen derselbe Gleichgewichtsdruck her, was gleichfalls für eine reine Adsorption spricht. Die am Schluß dieser Versuche vorgenommene Nachprüfung der Eichkurve fiel mit der vor dem Versuch aufgenommenen zusammen. Die Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß die Adsorptionsmessungen, weder durch die Gasabgabe durch die Metallwände verfälscht worden sind, noch beim Erstarren des geschmolzenen Salzes sich in ihm für das Adsorptiv unzugängliche Poren und Hohlräume ausgebildet hatten.

Um den ersten Einwand direkt zu prüfen, wurde nach einem langen Ausheizen der Metallapparatur in einem weiteren Versuch das geschmolzene Salz im Vakuum gepulvert. Der Druck war auch nach dem Pulvern wesentlich kleiner als $10^{-2}$ mm Hg, von dem an das Pirani-Manometer geeicht worden war, trotzdem bei diesem Versuch die Druckmessungen über einen

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139, 1915. — [2]) K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 785, 1908. — [3]) K. Zickermann, ZS. f. Phys. **88**, 43, 1934. — [4]) F. Durau u. H. Franßen, ebenda **89**, 757, 1934.

Zeitraum von 264 Stunden verfolgt wurden. Durch eine Gasabgabe aus den Metallwänden können deshalb die Adsorptionsmessungen nicht verfälscht worden sein. An diesem im Hochvakuum hergestellten $CdCl_2$-Pulver wurde ein Stickstoffversuch ausgeführt, der im Einklang mit dem eben beschriebenen Versuch keine merkliche Adsorption ergab.

Aus den Messungen dieser Abhandlung folgt einwandfrei, daß die Oberflächen von NaCl-, $CdCl_2$- und auch $NaNO_3$-Kristallen bei Drucken unter 1 mm Hg nur zu einem äußerst geringen Bruchteil bedeckt sind, trotzdem die Gasbindung an Oberflächen stattfindet, die in dem Gase erzeugt werden, so daß sie vor der Adsorption mit keinem anderen Gase in Berührung gekommen sind. Wegen der reinen Adsorption besteht die Annahme zu Recht, daß die Herstellung unter Stickstoff ein einwandfreies Adsorbens liefert, da der adsorbierte Stickstoff schon durch bloßes Evakuieren von der Oberfläche entfernt werden kann. Um die Berührung des Salzes mit dem Metall des Pulverrohres zu vermeiden, kann man in das Metallrohr ein Glas- bzw. Porzellanrohr einsetzen. Jedoch findet auch hier die Wechselwirkung zwischen Salz und Gefäßwand, bei der gleichzeitig eine Gasabgabe auftreten kann, ebenfalls statt.

*Zusammenfassung.*

1. Um die Frage zu untersuchen, welche Gase in Salzen vorhanden sind, wurde das im Vakuum befindliche Salz durch Zufließen von durch Erwärmen und Evakuieren entgastem Wasser gelöst und die frei werdenden Gase abgepumpt und analysiert. Beim Eindampfen einer so behandelten Lösung im Vakuum wurden noch größere Gasmengen frei. Die Annahme ist unwahrscheinlich, daß die beim Eindampfen frei werdenden Gase gelöst sind, vielmehr scheint die Gasabgabe durch Zerfall von chemosorbierten Verbindungen verursacht zu sein.

2. Um Adsorptionsmessungen an Adsorbentien, die von festen und gasförmigen Verunreinigungen frei sind, anzustellen, werden die Lösungen der Salze $NaNO_3$, NaCl und $CdCl_2$ wiederholt gekocht, filtriert, mehrmals umkristallisiert, im Vakuum eingedampft und wiederholt im Hochvakuum geschmolzen. Beim $NaNO_3$ bzw. beim $CdCl_2$ wurde das Eindampfen und das Schmelzen in demselben Kolben bzw. Rohr vorgenommen, so daß das Salz während dieses Prozesses nicht mit Luft in Berührung kam. Im Hochvakuum geschmolzene Salze geben keinen Wasserdampf ab.

3. Es wurde eine Methode entwickelt, ein Salzpulver im Hochvakuum oder in einem bestimmten Gase, etwa $N_2$ oder einem Edelgase, herzustellen, indem mit Hilfe des Magnetfeldes eines Solenoids ein Eisenstab mit vier scharfen Spitzen gegen das Salz bewegt wurde. Bei einer derartigen Her-

stellung von Adsorbensoberflächen wird eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit durch chemische Reaktionen zwischen Salz und Luft ein Niederschlagen von Wasserdampf auf der Salzoberfläche und eine Verunreinigung durch Staub vermieden. Stellt man die Oberfläche im Hochvakuum oder in einem Gase, das rein adsorbiert wird, her, so braucht man nicht die Annahme zu machen, daß es möglich ist, Oberflächen, die mit Gasen in Berührung gekommen sind, durch Erhitzen und Evakuieren gasfrei zu machen.

4. Nach der eben erwähnten Methode wurden Pulver in Gegenwart von Stickstoff hergestellt, so daß die Adsorption an einer gasfreien und jungfräulichen Oberfläche — die Adsorption findet im Augenblick der Erzeugung der Oberfläche statt — gemessen wurde. Bei den verwandten Salzen wurde bei Drucken unter 1 mm eine reine und die Meßfehler nur wenig überschreitende Adsorption von $N_2$ gemessen, wobei bei den $CdCl_2$-Versuchen auch Fett- und Quecksilberdämpfe ferngehalten wurden. Selbst wenn man die Oberfläche für die Berechnung als zu klein annimmt und die Größe des Stickstoffmoleküls aus der Dichte im kritischen Punkt berechnet, war die Bedeckung der Oberfläche bei den $N_2$-Versuchen bei Drucken unterhalb 1 mm sicher kleiner als 1%. Damit ist der Nachweis geliefert, daß das Pulvern der Salze $NaNO_3$, NaCl und $CdCl_2$ unter $N_2$ ein Adsorbens von einwandfreier und gasfreier Beschaffenheit liefert, da die Adsorbensoberfläche sich durch bloßes Evakuieren schon bei Zimmertemperatur von dem rein adsorbierten Stickstoff befreien läßt.

5. Obschon eine Bedeckung der Oberfläche von 0,1% hätte festgestellt werden können, war die Adsorption von $N_2$ und He durch ein $NaNO_3$-Pulver nicht meßbar, während beim $C_3H_8$ bei $20^0$ die Adsorption gerade noch zu beobachten und bei $10^0$ sicher meßbar war. Dagegen wurde $C_2H_2$ stärker als $C_3H_8$ adsorbiert, obwohl im Hinblick auf seinen Siedepunkt eine schwächere Adsorption als beim Propan erwartet wurde.

Die Mittel, mit denen die Untersuchung ausgeführt worden ist, sind von der Helmholtz-Gesellschaft und das für die Messungen notwendige Quecksilber von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür ihnen bestens gedankt sei. Herr Dr. Pollitzer, Chefchemiker der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, hat in liebenswürdiger Weise das Helium kostenlos überlassen, wofür ihm an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

*Münster (Westf.)*, Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Siemens-Röhren-Werk zu Berlin-Siemensstadt.)

# Zum Problem der Energieabgabe positiver Ionen an Sonden im Plasma von Gasentladungen.

Von **W. Molthan**, in Berlin-Siemensstadt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1935.)

**Es wird die Konstruktion einer heizbaren Sonde angegeben, mit deren Hilfe die Erwärmung messend verfolgt werden kann, welche ein Sondenkörper erfährt, wenn Entladungsträger aus dem Plasma einer Gasentladung die Sondenoberfläche treffen. — Die vermittels dieser Thermosonde gewonnenen Messungsergebnisse bieten die Möglichkeit, Schlußfolgerungen zu ziehen über die für die Wärmebilanz an Sonden wichtigen Elementarvorgänge bei der Energieübertragung.**

Wird in die Entladungsstrecke einer gasgefüllten Vakuumröhre eine genügend stark negativ gegen ihre Umgebung vorgespannte Elektrode gebracht, so daß nur positive Ionen diese erreichen können, so findet bekanntlich eine bedeutend kleinere Aufheizung einer solchen Sonde statt, als dem Äquivalent der verfügbaren elektrischen Energie der auftreffenden positiven Ionen entsprechen würde.

Dieser Unterschied zwischen errechneter Energie und gemessener Wärme hat in der Fachliteratur zu verschiedenartiger Deutung Veranlassung gegeben. Während zur Klärung für die gemessene zu geringe Wärmemenge nach der einen Anschauung eine Auslösung von Elektronen[1]) an der Sondenoberfläche durch die aufprallenden positiven Ionen verantwortlich gemacht wird, zieht man aus den Messungen in anderen Forschungsarbeiten[2]) die Schlußfolgerung, daß die mit hoher Geschwindigkeit auf die Sonde gelangenden positiven Ionen nicht sogleich in thermisches Gleichgewicht mit der Sonde sich setzen werden. Nach der Neutralisation werden sie vielmehr dieser letzten Vorstellung entsprechend teilweise die Sonde als Gasmoleküle von höherer mittlerer Geschwindigkeit verlassen als der Sondentemperatur entspricht. Demgemäß hätte man es mit einem ähnlichen Verhalten der Gasmoleküle zu tun, wie aus den Untersuchungen von Knudsen[3]) für den Wärmeübergang zwischen zwei Platten in einer Gasatmosphäre niederen Druckes bekannt geworden ist. Im Sinne der

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **62**, 600, 619, 1930; **68**, 162, 1931. — [2]) C. C. van Voorhis u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1596, 1931. — [3]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911; **46**, 641, 1915.

kinetischen Gastheorie werden bei solchen Übergängen, von der wärmeren Platte kommend, nicht sämtliche die kältere Platte treffenden Moleküle ihren vollen Überschuß an kinetischer Energie beim Aufprall abgeben, d. h. die Moleküle verlassen nach der Reflexion diese kältere Platte mit einer mittleren Geschwindigkeit, die größer ist als aus der Temperatur dieser Platte zu errechnen sein würde. In den formalen Beziehungen wurde für die gefundenen Ergebnisse beim Wärmeübergang in verdünnten Gasen von Knudsen der Begriff des *Akkommodationskoeffizienten* eingeführt. Bei Übertragung der Knudsenschen Überlegungen auf die Vorgänge an den Sonden in einer Gasentladung läßt sich analog ein Akkommodationskoeffizient $\varkappa$ definieren, wobei $\varkappa$ den Faktor angibt, mit dem die verfügbare kinetische Energie der positiven Ionen für die Energiebilanz zu multiplizieren ist. Im Hinblick darauf, daß in der Fachliteratur nur außerordentlich wenig geeignetes Beobachtungsmaterial über diese Verhältnisse auffindbar ist, sollen die nachfolgenden Wärmemessungen an Sonden in einer Gasentladung mitgeteilt werden, zumal diese geeignet erscheinen, zu entscheiden, ob einer Erklärung der Vorgänge an den Sonden durch Elektronenemission oder einer Deutung mit Hilfe der Vorstellungen, die zur Einführung eines Akkommodationskoeffizienten führen, der Vorzug zu geben ist.

*1. Die Energiebilanz an einer Sonde beim Auftreffen von positiven Ionen.* Die Erwärmung irgendwelcher in das Plasma der Entladungsstrecke einer gasgefüllten Vakuumröhre zu Meßzwecken gebrachten leitenden Sondenkörper ist verursacht durch das Auftreffen von Ladungsträgern beiderlei Vorzeichens, die aus dem Plasma kommen, solange sich das Potential einer Sonde nur wenig von dem „Raumpotential" unterscheidet, d. h. dem Potential, das beim Fehlen der Sonde an dem betreffenden Orte der Entladungsbahn herrschen würde. Erst wenn man der Sonde eine genügend große Spannung gegenüber dem Raumpotential an der betreffenden Stelle erteilt, so werden je nach dem Vorzeichen der Spannung entweder die negativen Träger oder die positiven Träger abgestoßen, die Aufheizung der Sonde geschieht jetzt entweder nur durch positive Ionen oder ist eine Folge des Auftreffens eines Stromes von im wesentlichen reinen Elektronen. Die Energieabgabe in beiden Fällen ist bestimmt einerseits durch das Potentialgefälle nach der Sonde hin und andererseits durch die Energie, die bei der Neutralisation der Elektrizitätsträger an der Sondenoberfläche frei wird.

Handelt es sich bei stark negativen Sonden gegenüber dem Raumpotential um das Auftreten von positiven Ionen, so sind für die Aufstellung einer Energiebilanz zwischen der errechneten verfügbaren Energie der

Ionen und der tatsächlich abgegebenen Wärmemenge außerdem die eingangs erwähnten komplizierteren Verhältnisse an der Sonde zu berücksichtigen. Indem zunächst die Frage, welche Deutung die bessere ist, offengelassen sei, werde beim Ansatz der Energiegleichung sowohl Elektronenemission angenommen als auch die Notwendigkeit der Einführung eines Akkommodationskoeffizienten berücksichtigt.

Bewirken die auf die Sonde treffenden positiven Ionen die Auslösung von Elektronen, so muß dieser von der Sonde weggerichtete Elektronenstrom das Meßinstrument im gleichen Sinne beeinflussen wie der eigentliche Ionenstrom. Werden pro auftreffendes Ion $a$ Elektronen befreit, so darf statt des vom Instrument angezeigten Sondenstromes $J_S$ nur noch ein Ionenstrom der Größe $(1 - a) \cdot J_S$ in die Energiebilanz eingesetzt werden. Bei einer negativen Sondenspannung $U_S$ gegenüber Raumpotential ist damit die kinetische Energie verfügbar:

$$(1 - a) \cdot U_S \cdot J_S.$$

Wird gleichzeitig angenommen, daß die nach erfolgter Neutralisation von der Sonde reflektierten Gasmoleküle nicht sämtlich vor der Reflexion im thermischen Gleichgewicht mit der Sonde waren, d. h. nur ein Bruchteil $\varkappa$ der vorhandenen kinetischen Energie zur Erwärmung der Sonde beiträgt, dann erhalten wir für diesen Energieanteil den Ausdruck

$$(1 - a) \cdot \varkappa \cdot U_S \cdot J_S,$$

worin $\varkappa$ der Akkommodationskoeffizient genannt werde. Hierbei sei von einer besonderen Abtrennung desjenigen Energieteils abgesehen, der an die Sonde noch von den mit relativ zu großer Geschwindigkeit reflektierten Gasmolekülen geliefert werden kann, wenn diese Gasmoleküle infolge Zusammenstoßes im Gasraum nahe der Sonde noch einmal in Richtung zur Sondenoberfläche zurückgeworfen werden, also gegebenenfalls eine geringe Vergrößerung von $\varkappa$ zur Folge haben werden.

Bezeichnet man die bei der Neutralisation eines positiven Ions frei werdende Ionen-Eintrittsarbeit mit dem Buchstaben $\chi$, so bedeutet die Neutralisationswärme des auftretenden Ionenstromes eine Energiezufuhr zur Sonde von der Größe

$$(1 - a) \cdot \chi \cdot J_S.$$

Für die Auslösung von Elektronen ist umgekehrt Energie aufzuwenden. Wird die Austrittsarbeit eines Elektrons mit dem Buchstaben $\Phi$ benannt, so muß seitens der Sonde infolge der Elektronenemission ein Energie-

betrag $a\Phi J_s$ abgegeben werden. Für den gesamten Wärmeumsatz $W$ an der Sonde erhalten wir daher die Gleichung:

$$W = (1-a)\cdot\varkappa\cdot U_s\cdot J_s + (1-a)\cdot\chi\cdot J_s - a\cdot\Phi\cdot J_s. \qquad (1)$$

In die Wärmebilanz müßte ferner im allgemeinen die Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme eingehen. Bei Versuchsröhren mit Edelgasfüllung, wo keine wirkliche Kondensation stattfindet, wird jedoch ein solches Glied überhaupt nicht zu berücksichtigen sein. Aber auch bei Quecksilberdampf, in dem die Untersuchungen zuletzt vorgenommen wurden, werden unter den herrschenden Bedingungen im Wärmegleichgewicht Kondensation und Verdampfung der neutralisierten Quecksilberdampfmoleküle an der Sonde sich das Gleichgewicht halten, so daß aus diesen Vorgängen keine Wärmeentwicklung zu erwarten ist. Desgleichen konnten alle mit der Trägerstromdichte veränderlichen Faktoren keinen Beitrag zur Wärmebilanz liefern, weil bei den Messungen diese Größe konstant gehalten wurde.

Nicht ohne wesentlichen Einfluß auf die Wärmebilanz an negativen Sonden müßte die beim Aufprallen der positiven Ionen stattfindende Abschleuderung materieller kleinster Teilchen sich erweisen, sobald eine solche „Kathodenzerstäubung" merkliche Beträge annimmt. Berücksichtigt man jedoch, daß den bisher bekanntgewordenen Resultaten entsprechend[1]) sich als Bruchteil der Ionenenergie, der in Verdampfungsarbeit umgesetzt wird, nur ein Wert von knapp 1% für Edelgase und nur $1^0/_{00}$ für Quecksilberionen ergab, so kann die Wirkung der Kathodenzerstäubung, als unterhalb der Meßgenauigkeit liegend, ohne Berücksichtigung bleiben. In guter Übereinstimmung mit einer als nur sehr klein zu erwartenden Verdampfung des Sondenmaterials steht die Beobachtung, daß trotz der geringen Schichtdicke des leitenden Materials an der Oberfläche der später zu beschreibenden Sonde eine merkliche Veränderung des Materials während einer Brenndauer des Entladungsrohres von insgesamt annähernd 100 Stunden nicht festgestellt wurde.

Will man die Energiegleichung (1) zu Schlußfolgerungen auf die in ihr vorkommenden Koeffizienten $a$ und $\varkappa$ benutzen, so ist es notwendig, außer dem Sondenstrom und der Sondenspannung die zugehörigen Werte der bewirkten Erwärmung der Sonde messend zu verfolgen.

*2. Konstruktion der Thermosonde.* Die beabsichtigte Messung des Wärmezustandes der eingeführten Sonde machte eine besondere Sondenkonstruktion notwendig. Es galt, die Sonde mit einem Temperaturmesser

[1]) R. Seeliger, Physik der Gasentladungen, 2. Aufl., 1934, S. 311.

auszurüsten, sowie eine Vorrichtung vorzusehen, mit deren Hilfe eine künstliche Heizung der Sonde möglich war, eine Meßanordnung, wie sie im Prinzip schon früher bei Gasentladungsuntersuchungen zur Anwendung gelangte[1]). Für die Temperaturmessung wurde im Innern der Sonde ein Thermoelement mit einer Lötstelle aus Wolfram und Nickel angebracht und dafür gesorgt, daß die Lötstelle in metallischem Kontakt mit Teilen der äußeren Sondenoberfläche stand. Zur künstlichen Beheizung der Sonde war ursprünglich eine elektrische Heizspirale aus Wolfram im Innern des Sondenhohlkörpers vorgesehen. Wie aus einer in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsreihe mit einer solchen Sonde ersichtlich ist, mußte offenbar eine zu große Wärmemenge $W_H$ durch die innere Heizspirale der Sonde zugeführt werden, damit die gleiche Temperatur am Orte der Lötstelle des Thermoelements sich ergab, wie sie bei der Aufheizung des Sondenkörpers vermittels Ionenbombardements auf die Sondenoberfläche sich einstellte.

Es würden sich mit wachsender negativer Sondenspannung $U_S$ gegenüber der Kathode sogar Akkommodationskoeffizienten größer als 1 errechnen.

Tabelle 1. Messungen an einer Sonde mit Innenheizung.

| $U_S$ (Volt) | $U_S \cdot J_S$ (Watt) | $W_H$ (Watt) | $\varkappa$ | $U_S$ (Volt) | $U_S \cdot J_S$ (Watt) | $W_H$ (Watt) | $\varkappa$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — 57 | 0,313 | 0,287 | 0,92 | — 125 | 0,792 | 0,795 | 1,00 |
| — 87 | 0,522 | 0,521 | 1,00 | — 166 | 1,114 | 1,160 | 1,04 |

Die aufgenommenen Messungsserien erwiesen somit die Notwendigkeit, bei der elektrischen Strombeheizung der Temperaturverteilung innerhalb der Sonde besondere Aufmerksamkeit zu widmen, damit das Thermoelement ein richtiges Maß für die mittlere Sondentemperatur anzeigen kann.

Die auftretenden Schwierigkeiten wurden beseitigt durch den Bau einer Thermosonde, deren Strombeheizung von der Sondenoberfläche aus stattfand, indem die Oberfläche der neuen Sonde selbst zum Heizkörper gemacht wurde. Als Sondenkörper diente ein zylindrisches Magnesiaröhrchen von 4 mm Außendurchmesser und etwa 20 mm Länge. Die Oberfläche war nach dem für Karbowidwiderstände üblichen Herstellungsverfahren durch „Bekohlung" leitend gemacht, so daß ein Widerstand von etwa 25 Ohm entstand. Der damit für die notwendige Heizenergie bedingte Spannungsabfall bis zu 3 Volt längs der Sondenoberfläche bei

[1]) W. Schottky u. I. von Issendorff, ZS. f. Phys. **26**, 85, 1924.

Strombeheizung konnte für die Ionenmessungen unbedenklich in Kauf genommen werden.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, geschah die Zuführung des Heizstromes durch die Schelle $S$, die Ableitung von der Spitze der Sonde aus durch eine metallische Leitung $L$ im Innern des Röhrchens. Das metallische Endstück $E$ an der Spitze der Sonde befand sich vermittelst einer Federung in gutem elektrischen Kontakt mit dem bekohlten Magnesiaröhrchen. Das Wolfram-Nickelthermoelement war in der Mitte des Röhrchens angebracht, etwa 8 mm von der Sondenspitze entfernt, die Lötstelle stand in sicherem Wärmekontakt mit der Leitung $L$. Zu der Thermosonde führten demnach von außerhalb der Röhre vier getrennte Zuleitungen, von denen zwei zum Thermoelement gehörten, während die beiden anderen stärkeren Drähte zur Zuführung des Heizstromes dienten.

Fig. 1. Thermosonde.

*3. Die Meßmethode.* Die Beobachtungen wurden in Entladungsröhren mit Glühkathode zunächst in einer Edelgasatmosphäre von Argon vorgenommen, die späteren Sondenmessungen fanden im Quecksilberdampf statt. Die Untersuchungen erfolgten in der Weise, daß die Sondentemperatur, die sich für eine bestimmte Sondenspannung und gegebenen Sondenstrom einstellte, auch nach Abschalten der Sondenspannung durch eine meßbare zusätzliche Heizung wieder hergestellt wurde. Die ursprünglich beabsichtigten Messungen bei einem Argondruck in der Größenordnung von 1 mm Quecksilbersäule konnten nicht durchgeführt werden, weil die Röhren für diese Drucke starke Schwingungen zeigten, so daß kein definiertes Raumpotential zu erwarten war. Erst bei Gasdrucken unter $^1/_{10}$ mm Quecksilbersäule konnten die Schwingungen unterdrückt werden.

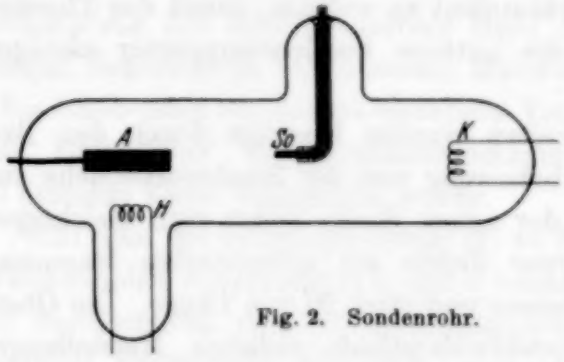



Fig. 2. Sondenrohr.

Um eine erfahrungsgemäß in Gasentladungsröhren gut wirkende Verhinderung von Schwingungen nutzbar machen zu können, wurde in den Versuchsröhren außerhalb der direkten Entladungsbahn zwischen Glühkathode $K$ und Anode $A$ der Röhre eine besondere Hilfskathode $H$

angebracht (Fig. 2). Nach Inbetriebnahme der Hilfsentladungsstrecke war es wesentlich leichter, die zuvor vorhandenen Schwingungen zu beseitigen.

In Fig. 2 ist die benutzte Versuchsröhre schematisch wiedergegeben. *K* und *H* sind Oxydkathoden, *A* ist eine Graphitanode, *So* die heizbare Sonde.

Das Raumpotential am Orte des Sonde *So* wurde nach der Langmuirschen Methode[1]) durch Aufnahme der Stromspannungskurven ermittelt. Die in den Rechnungen benutzten Spannungswerte der Sonde sind stets auf dieses Raumpotential bezogen. Die Messung der abgegebenen Wärmemengen ging in der Weise vor sich, daß für eine konstante negative Spannung der Sonde und konstanten Sondenstrom das Temperaturgleichgewicht abgewartet wurde, was bei stationärem Entladungsstrom in knapp 10 Minuten nach Anlegen der Sondenspannung der Fall war. Daraufhin wurde die Spannungsquelle von der Sonde abgeschaltet und einige Minuten abgewartet, bis der Thermostrom um mehrere Skalenteile am Galvanometer gesunken war. Nunmehr wurde mit der Strombeheizung der Thermosonde begonnen und diese so lange verändert, bis im stationären Zustand derselbe Thermostrom am Galvanometer anzeigte, daß die Lötstelle sich auf der ursprünglich durch Ionenbeheizung erzielten Temperatur wieder befand.

Aus der abgelesenen Heizstromstärke und der an den Enden der Sonde gemessenen Heizspannung wurde errechnet, welche Energie dem Sondenkörper zugeführt werden mußte, um die betreffende Temperatur im stationären Zustande aufrechtzuerhalten.

*4. Die Nullwertskorrektur.* Während der Aufheizung der Sonde vermittels Gleichstrom wurde die Sondenspannung so gewählt, daß das Sondengalvanometer keinen Strom mehr anzeigte. Natürlich werden selbst bei diesem „Nullwert" während der Beheizung der Sonde noch dauernd neue Elektrizitätsträger die Sonde treffen und an sie Wärme übertragen, da der Galvanometerstrom $J^+ = J^- = 0$ nur durch die Gleichheit von Ionenstrom und Elektronenstrom zustande kommt. Infolge der bewirkten Erwärmung ist somit ein geringerer Heizstrom für die Erzielung der gewünschten Sondentemperatur notwendig, als wenn keine solche Aufheizung im „Nullwert" durch Träger aus der Gasentladung stattfände. Während für die positiven Ionen bei der gewählten „Nullspannung" noch ein Potentialgefälle zur Sonde hin besteht, müssen die auf die Sonde gelangenden Elektronen hierbei ein Gegenfeld überwinden; die auf Grund ihrer Eigengeschwindigkeit seitens der Elektronen an die Sonde übertragene Energie

[1]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 731, 1923; **27**, 449, 1924; ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

kann daher für die überwiegende Anzahl der auftreffenden Elektronen nur sehr klein sein und braucht, durch eine Überschlagsrechnung ermittelt, nur als Korrektur hinzugefügt zu werden.

Dagegen ist sehr wohl zu beachten, daß die Neutralisationsenergie der Elektronen von annähernd der gleichen Größenordnung wie diejenige der positiven Ionen ist. Berücksichtigt man, daß die Summe beider Neutralisationsenergien gleich der Ionisierungsarbeit sein muß, so ergibt sich zur Bestimmung der Energie, die bei der eingestellten Sondenspannung $U_{S_0}$ durch die zugehörigen „Nullströme" $J_{S_0}$ auf die Sonde übertragen wird, die Gleichung

$$W_0 = \varkappa \cdot J_{S_0} \cdot U_{S_0} + J_{S_0} \cdot U_J, \tag{2}$$

wo $U_J$ die Ionisierungsspannung bedeutet.

Wenn für diese Korrektionsgleichung (2) auch der Akkommodationskoeffizient $\varkappa$ zunächst nicht genau bekannt ist, so kann die Einsetzung eines angenäherten Wertes für $\varkappa$ im Resultat nur einen Fehler höherer Ordnung bewirken und später durch den ermittelten Wert verbessert werden.

Außer dem bereits erwähnten kleinen Energiebetrag, der aus der Eigengeschwindigkeit der auftreffenden Elektronen resultiert, müßte genau genommen auch eine Elektronenemission in die Gleichung eingehen, wenn man in Anbetracht des geringen Potentialgefälles von etwa 10 Volt für den „Nullwert" nicht annehmen dürfte, daß irgendwelche Elektronenemission ohne Belang sein muß. Abgesehen davon würde jedoch, selbst wenn man annimmt, daß der zur Berechnung angesetzte Stromwert infolge von Elektronenemission sogar bis zu 10% gefälscht wäre, dieser Korrekturfaktor auf das Resultat der zu bestimmenden Wärmemenge einen Fehler von weniger als 1% nur bewirken können, denn die Nullwertskorrektur selbst beträgt bei den größten Sondenspannungen nur 4% und steigt mit abnehmender Spannung bis höchstens 12% für die kleinsten gemessenen Wärmemengen, d. h. der Fehler auf die eigentliche Meßgröße wird auch im ungünstigsten Falle noch unterhalb der Meßgenauigkeit liegen. Die Sondenstromstärke für die Nullwertskorrektur wurde als Ordinate $J_{S_0}$ aus dem Diagramm des positiven Ionenstromes zum Abszissenwert $U_{S_0}$ bestimmt, indem die betreffende Kurve bis zu diesem Abszissenwert linear extrapoliert wurde, und ergab sich zu $J_{S_0} = 0{,}55 \cdot 10^{-3}$ Amp.

*5. Umformung der Energiegleichung zwecks Auswertung der Beobachtungen.* Wird die Gleichung (1) für die Energiebilanz in der abgekürzten Form geschrieben:

$$W = \varkappa' \cdot J_S \cdot U_S + J_S \cdot \chi', \tag{3}$$

wobei bedeutet:

$$\varkappa' = (1 - a) \cdot \varkappa, \tag{4}$$

$$\chi' = \chi - a \cdot U_J \tag{5}$$

und ferner angenommen sei, daß in $W$ die Nullpunktskorrektur entsprechend (2) durch Addition von $W_0$ berücksichtigt worden ist, so erkennt man, daß sich durch eine einfache Umformung leicht eine lineare Beziehung zwischen den Meßgrößen gewinnen läßt, sofern $\varkappa'$ und $\chi'$ als konstant angesehen werden dürfen. Bestimmt man nämlich die Wärmemenge $Q$, die für die verschiedensten Sondenspannungen von der Stromeinheit des Sondenstromes auf die Sonde übertragen wird, d. h. bildet man den Quotienten

$$Q = W/J_S = \varkappa' \cdot U_S + \chi', \tag{6}$$

so muß in einem Diagramm mit $U_S$ als Abszisse und $Q = W/J_S$ als Ordinate sich *eine Gerade* ergeben.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, liegen die ermittelten Meßpunkte in einem solchen Koordinatensystem in der Tat mit nur geringer Streuung auf einer geraden Linie.

Diese lineare Aufeinanderfolge der einzelnen Meßpunkte mit zunehmender Spannung der Sonde gegenüber dem Raumpotential muß andererseits die Annahme konstanter Werte für die Koeffizienten $\varkappa'$ und $\chi'$ als gerechtfertigt erscheinen lassen.

Aus einer solchen Konstanz des Faktors $\varkappa'$ folgt indessen, daß entsprechend Gleichung (4) auch der Ausdruck $a$ für die Elektronenemission mit steigender Sondenspannung unverändert bleiben müßte. Wie die Erfahrungen beim Auftreten von Elektronenemission aber gezeigt haben, findet mit zunehmender Spannung eine rasche Änderung der Elektronenemission statt, sobald diese erst merkliche Beträge erreicht hat. Eine Änderung des Faktors $a$ müßte sich jedoch gerade in einer Abweichung der Meßpunkte von der eingezeichneten Geraden bemerkbar machen.

Die Fig. 4 soll ferner zeigen, in welchem Maße eine Elektronenemission von 5 bzw. 10% bei — 100 Volt und eine lineare Zunahme dieser Emission auf 10 bzw. 20% bei Steigerung auf — 200 Volt Sondenspannung sich auf den Kurvenverlauf auswirken würde. Zu diesem Zweck sind die in Fig. 4 aufgezeichneten gestrichelten Kurven für die obigen Werte nach Gleichung (6) berechnet worden. Man erkennt deutlich die Krümmung dieser beiden Kurven, insbesondere auch im Vergleich mit der ebenfalls eingetragenen Meßpunktgeraden, und muß daher in der Schlußfolgerung bestärkt werden, daß der die Elektronenemission charakterisierende Faktor $a$ bei unseren Messungen nur klein sein kann und deshalb auf den Verlauf der gemessenen Kurve ohne Bedeutung bleibt.

Um den Einfluß der Nullpunkskorrektur auf den Charakter der angeführten Meßreihe zu veranschaulichen, ist durch die gestrichelte Kurve in Fig. 3 dieselbe Messungsreihe dargestellt, wenn die ausgeführten Messungen ohne Nullwertskorrektur ebenfalls in der angegebenen Weise ausgewertet werden. Auch hier ist zu erkennen, daß die Meßpunkte in Abhängigkeit von der Sondenspannung auf einer Geraden angeordnet liegen.

Auf Grund der im Diagramm wiedergegebenen linearen Beziehung zwischen den Meßgrößen in dem beobachteten Spannungsbereich von etwa

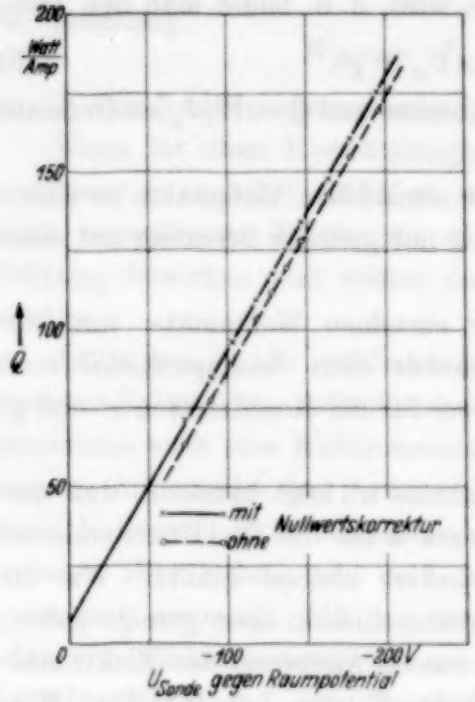



Fig. 3. Wärmemessungen am Sondenrohr mit Quecksilberdampf.

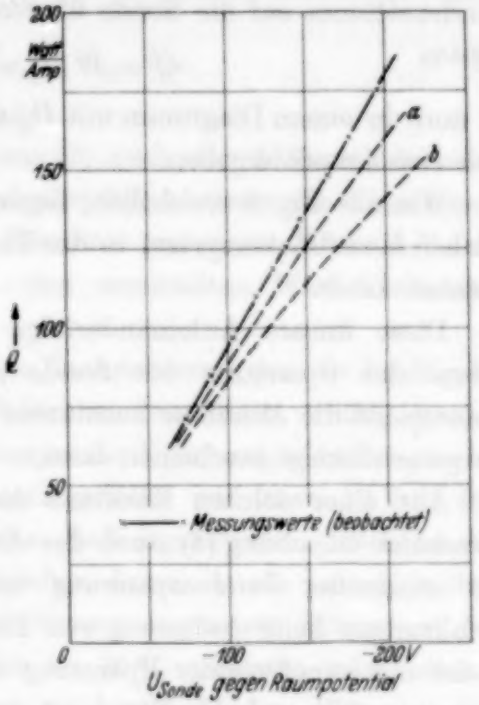



Fig. 4. Beobachtete Wärmemeßwerte im Vergleich zu errechneten Wärmemengen.
Kurve a: Emissionssteigerung von 5 auf 10 %.
Kurve b: Emissionssteigerung von 10 auf 20 %.

— 75 bis — 195 Volt gegen Raumpotential wird man demnach schließen dürfen, daß eine Auslösung von Elektronen durch die positiven Ionen im vorliegenden Falle höchstens von untergeordneter Bedeutung sein kann. Zur Deutung der Energieverhältnisse beim Auftreffen von positiven Ionen auf Sonden erscheint mindestens in diesen Spannungsbereichen die Einführung eines Akkommodationskoeffizienten als geeigneter.

Aus der in Fig. 3 eingezeichneten Geraden errechnet sich für den Quecksilberdampf der Akkommodationskoeffizient zu $\varkappa = 0{,}86$. Die Spannung zwischen Kathode und Anode der Entladung betrug für die mitgeteilten Meßreihen etwa 22,5 Volt, die Entladungsstromstärke schwankte um

1,1 Amp. Die gemessenen Sondenströme lagen um einen Mittelwert von $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ Amp. und nahmen mit steigender negativer Sondenspannung nur unwesentlich zu, d. h. der Sondenstrom hatte in unserem Versuchsintervall Sättigungscharakter. Dieses Meßresultat für den Akkommodationskoeffizienten steht in gewissem Gegensatz zu dem Ergebnis einer erst nach Abschluß vorliegender Messungen erschienenen Arbeit von Compton und Lamar[1]), worin die Arbeitshypothese aufgestellt wird, daß beim Auftreffen positiver Ionen auf eine Metallkathode der Akkommodationskoeffizient nur dann $< 1$ sein kann, wenn die Masseneinheit des Metallatoms die des Gasions überschreitet, ein Resultat, das von ihnen durch ihre experimentellen Beobachtungen erhärtet werden konnte, indem für Argonionen bei einer Molybdänoberfläche der Akkommodationskoeffizient $\varkappa = 0{,}8$, bei einer Aluminiumoberfläche dagegen $\varkappa = 1$ bestimmt wurde. Beim Auftreffen der schweren Quecksilberionen auf die viel leichteren Kohleatome der Sondenoberfläche hätte dementsprechend in unserem Falle ein Akkommodationskoeffizient $\varkappa = 1$ erwartet werden müssen. Allerdings hätten die in Tabelle 1 aufgeführten Meßresultate an der Sonde mit innerer Heizspirale auch leicht zu der Schlußfolgerung hinsichtlich der Existenz eines Akkommodationskoeffizienten $\varkappa = 1$ verleiten können, wenn nicht sofort der Temperaturverteilung auf der Sonde besondere kritische Aufmerksamkeit geschenkt worden wäre. Leider war eine Wiederaufnahme der Untersuchungen nach dem Bekanntwerden der Resultate der amerikanischen Forschungen nicht möglich. Daher konnte die geplante kritische experimentelle Wertung durch systematische Erweiterung der obigen Meßmethode auf die Benutzung verschiedener anderer Materialien für die Sondenoberfläche bisher nicht durchgeführt werden.

Aus der in Fig. 3 wiedergegebenen Messungsreihe geht jedenfalls hervor, daß in unserem Falle beim Auftreffen von positiven Quecksilberionen auf die mit Kohle belegte Sondenoberfläche die Energiebilanz die Einführung eines Akkommodationskoeffizienten $\varkappa = 0{,}86$ erforderlich macht.

*6. Errechnung der Ioneneintrittsarbeit und der Austrittsarbeit der Elektronen.* Die aufgefundene lineare Abhängigkeit entsprechend Gleichung (6) bietet zugleich eine bequeme Möglichkeit, um die in die Energiebilanz eingehende Eintrittsarbeit $\chi$ der positiven Ionen zu ermitteln. Die Größe $\chi$ ergibt sich für den Spannungswert $U_S = 0$, d. h. sie wird im Diagramm der Fig. 3 als Abschnitt der Geraden auf der Ordinatenachse gefunden, falls $a$ als vernachlässigbar klein anzusehen ist.

---

[1]) K. T. Compton u. E. S. Lamar, Phys. Rev. **44**, 338, 1933.

Nimmt man ferner die Ionisierungsspannung des Füllgases bzw. des Quecksilberdampfes als bekannt an, so läßt sich aus der nunmehr ermittelten Ioneneintrittsarbeit weiterhin auch die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Material der verwendeten Sondenoberfläche errechnen, indem man die Differenz von Ionisierungsarbeit und Eintrittsarbeit der Ionen bildet, d. h. die Gleichung benutzt:

$$\Phi^- = U_J - \chi^+.$$

Für die benutzte Thermosonde mit Kohleoberfläche ergibt sich als Eintrittsarbeit für die Quecksilberionen ein Wert von $\chi^+ = 6{,}43$ Volt. Wird die Ionisierungsspannung beim Quecksilberdampf zu $U_J = 10{,}39$ Volt angesetzt, so errechnet sich daraus die Elektronenaustrittsarbeit zu $\Phi^- = 3{,}96$ Volt, ein Wert, der sich mit dem in der Literatur für Kohlenstoff angegebenen Betrag von $\Phi = 4{,}1$ Volt in guter Übereinstimmung befindet.

*Zusammenfassung.*

1. Durch den Bau einer von ihrer Wandung aus elektrisch heizbaren hohlen Zylindersonde gelingt es, die im Plasma einer Gasentladung infolge Ionenbombardements auf einem Sondenkörper bewirkte Erwärmung quantitativ zu bestimmen.

2. Die vermittels der Thermosonde aufgenommenen Meßpunkte ergeben eine lineare Beziehung zwischen dem Sondenpotential und der von der Einheit des Sondenstromes herrührenden Erwärmung.

3. Aus diesem geradlinigen Verlauf der Kurve wird geschlossen, daß für die Deutung des Energieumsatzes bei Sondenspannungen bis zu $-200$ Volt eine Emission von Elektronen in nennenswertem Betrage nicht in Frage kommen kann, vielmehr jenen Anschauungen der Vorzug zu geben ist, wonach die Ionen nach ihrer Neutralisation die Sonde mit relativ zur Sondentemperatur großen Geschwindigkeiten verlassen, also die Einführung eines Akkommodationskoeffizienten $\varkappa < 1$ notwendig ist.

4. Die aus den Messungsreihen mit Hilfe der Energiegleichung bestimmbaren Austrittsarbeiten der Elektronen führen zu Werten, die sich in guter Übereinstimmung befinden mit den nach anderen Meßmethoden gewonnenen Größen für die Austrittsarbeit von Elektronen.

Für das fördernde Interesse an der vorstehenden Arbeit bin ich Herrn Prof. Schottky zu Dank verpflichtet; ebenso habe ich Herrn O. Krenzien zu danken für die kritischen Aussprachen über gasentladungstechnische Fragen während der Ausführung der Untersuchungen.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen
Observatorium-Institut für Sonnenphysik, Potsdam.)

# Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}$Hg-Kerns.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1935.)

Durch sehr genaue Messungen der Hyperfeinstruktur der Hg-Terme $6s\,6p\,{}^3P_1$, ${}^3P_2$, $6s\,7s\,{}^3S_1$ und $6s\,9p\,{}^1P_1$ werden die Abweichungen von der Intervallregel bei diesen Termen bestimmt. Aus den Abweichungen wird das Quadrupolmoment von $^{201}_{80}$Hg zu $q = 0{,}5 \cdot 10^{-24}$ berechnet. Dabei ist berücksichtigt, daß beim Hg keine reine Russell-Saunders-Kopplung vorliegt, außerdem ist eine von Wolfe angegebene Korrektion der Multiplettaufspaltung sowie die relativistische Korrektion in Rechnung gezogen. Das positive Vorzeichen von $q$ zeigt, daß der $^{201}_{80}$Hg-Kern in Richtung der Kernspinachse verlängert ist. Schließlich wird ein genaues Strukturbild der Hg-Linie $\lambda$ 5461 angegeben.

*Einleitung.* In zwei kürzlich erschienenen Arbeiten[1]) über die Hyperfeinstruktur von $^{151}_{63}$Eu, $^{153}_{63}$Eu und $^{175}_{71}$Cp haben die Verfasser gezeigt, daß die Hyperfeinstruktur der Terme dieser Elemente nicht genau der Landéschen Intervallregel gehorcht. Solche Abweichungen von der Intervallregel sind in einzelnen Fällen schon früher gefunden worden; man hat sie jedoch bisher durch die Annahme von Termstörungen zu deuten versucht, d. h. angenommen, daß die Hyperfeinstrukturniveaus eines ungestörten Grobstrukturtermes genau die Intervallregel befolgen und Abweichungen nur dann vorkommen, wenn der betreffende Grobstrukturterm durch einen andern in der Nähe liegenden gestört wird. Beim Europium und Cassiopeium ist uns nun der Nachweis gelungen, daß diese Erklärung nicht zutrifft. Wir konnten zeigen, daß die Abweichungen von der Intervallregel von einer Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle herrühren, die anderer Art ist als die bis dahin allein bekannte Wirkung des magnetischen Kerndipols auf die Elektronen. Aus der Form der Abweichungen haben wir weiter geschlossen, daß die neue zu der bekannten magnetischen hinzutretende Wechselwirkung elektrostatischer Natur ist und ihre Ursache in einer Abweichung der elektrischen Ladungsverteilung des Kerns von der Kugelsymmetrie hat.

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457 und **95**, 265, 1935.

In Analogie zur Isotopenverschiebung hatten wir angenommen, daß für die Größe der Wechselwirkungsenergie das Produkt aus der Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des Kerns und der Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung der Elektronen am Orte des Kerns maßgebend ist. Wie schon am Ende der Arbeit über Cassiopeium angegeben, hatte uns Herr Delbrück darauf aufmerksam gemacht, daß man die Isotopenverschiebung, was ja gewisse Schwierigkeiten bereitete, nicht zur Erklärung heranzuziehen braucht. Es ist vielmehr so, daß die Wechselwirkung gleich ist der elektrostatischen Energie des unsymmetrischen Kerns im elektrischen Feld, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen. Maßgebend für die Wechselwirkungsenergie ist also nicht das Produkt der Kernunsymmetrie und der Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung der Elektronen am Orte des Kerns, sondern das Produkt aus der Kernunsymmetrie und der Unsymmetrie des elektrischen Feldes, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen. Den genauen quantenmechanischen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von der relativen Lage des Kerns zur Elektronenhülle hat Casimir angegeben. Er hat an Hand unserer Messungen gezeigt, daß die Deutung der Abweichungen als von einer elektrischen Unsymmetrie des Kerns herrührend sich quantitativ durchführen läßt, und bereits Werte für die Kernunsymmetrie von Europium und Cassiopeium angegeben.

## I.

Bei der Untersuchung von Europium und Cassiopeium hat sich gezeigt, daß zur Darstellung der Energien der aus einem Grobstrukturterm entstehenden Hyperfeinstrukturterme der einfache Ansatz

$$E = c_0 + c_1 \cdot \cos(i\,j)$$

nicht genügt. ($E$ ist hier und im folgenden die Energie, bezogen auf den tiefsten Hyperfeinstrukturterm des betreffenden Termbildes, $c_0$ die Energie des Schwerpunktes, $i$ und $j$ sind die Gesamtdrehimpulse von Kern bzw. Elektronenhülle. Für den cos ist immer der quantenmechanische cos zu nehmen.) Es hat sich vielmehr herausgestellt, daß die Energie die Form

$$E = c_0 + c_1 \cos(i\,j) + c_2 \cos^2(i\,j)$$

hat, daß also zu dem obigen Ausdruck ein Glied $c_2 \cos^2(i\,j)$ hinzutritt.

Bekanntlich bedeutet das Glied $c_1 \cos(ij)$ die Energie des magnetischen Kerndipols im magnetischen Felde der Elektronenhülle. Das neue Glied kommt daher, daß die elektrische Ladungsverteilung des Kerns nicht kugelsymmetrisch ist und rührt von der elektrostatischen Energie eines solchen Kerns im elektrischen Felde der Elektronenhülle her. Wenn die Elektronen

kugelsymmetrisch verteilt sind, das von ihnen am Orte des Kerns erzeugte Feld also auch, so ist anschaulich klar, daß die elektrostatische Energie eines unsymmetrischen Kerns in allen Lagen relativ zum Elektronengebäude die gleiche ist. Die elektrostatische Energie ist also für alle Hyperfeinstrukturniveaus dieselbe, d. h. in diesem Falle ist der Koeffizient des $\cos^2$-Gliedes Null, wir erhalten keine Abweichung von der Intervallregel. Wenn andererseits die Elektronenverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, das von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugte Feld also auch nicht, so muß die elektrostatische Energie vom Winkel zwischen $i$ und $j$ abhängen. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Abhängigkeit die oben angegebene Form hat. Ganz analog wie die Konstante $c_1$ das Produkt aus magnetischem Kernmoment und dem von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugten Magnetfeld ist, stellt die Konstante $c_2$ das Produkt aus der elektrischen Unsymmetrie (genauer dem elektrischen Quadrupolmoment) des Kerns und der Unsymmetrie des elektrischen Feldes, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen, dar.

Die genaue quantenmechanische Form des Gliedes $c_2 \cos^2(ij)$ ist von Casimir[1]) angegeben worden, sie lautet:

$$\left\{\overline{e\,\varrho^2 \cdot (3\cos^2\Theta - 1)^i_{i,\,m_i=i}}\right\} \cdot \left\{\overline{-e \cdot \frac{1}{r^3}\,(3\cos^2 d - 1)^j_{j,\,m_j=j}}\right\}$$

$$\cdot \frac{1}{i\,(2i-1)\,j\,(2j-1)} \cdot \left[\frac{3}{8}\,C\,(C+1) - \frac{1}{2}\,i\,(i+1)\,j\,(j+1)\right] \qquad (1)$$

mit $$C = f\,(f+1) - i\,(i+1) - j\,(j+1).$$

Der erste Faktor ist ein Mittelwert über die Ladungsdichte des Kerns, wobei $\varrho$ der Abstand eines Volumelementes vom Kernmittelpunkt, $\Theta$ der Winkel zwischen $\varrho$ und der $z$-Achse ist. Er stellt ein Maß für die Unsymmetrie des Kerns dar. Der zweite Faktor ist ein entsprechender Mittelwert für die Elektronendichte, er ist ein Maß für die Abweichung des von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugten Feldes von der Kugelsymmetrie. Der Faktor in [] ist das quantenmechanische Analogon zum klassischen Ausdruck $\frac{1}{2}\,i^2\,j^2\,(3\cos^2(ij) - 1)$ und hängt nur vom Winkel zwischen $i$ und $j$ ab. Als Maß der Unsymmetrie des Kerns verwenden wir im folgenden den Ausdruck:

$$q = \overline{\varrho^2\,(3\cos^2\Theta - 1)_{m_i=i}}.$$

Besonders wichtig ist dabei das Vorzeichen von $q$: ein positives $q$ bedeutet, daß die Ladungsverteilung in Richtung der Kernspinachse verlängert ist, ein negatives $q$, daß die Ladungsverteilung abgeplattet ist.

[1]) H. Casimir, Physica **7**, 719, 1935.

Um das bisher Gesagte etwas anschaulicher zu machen, möchten wir für einen abgeplatteten Kern, d. h. für ein negatives $q$, die zu erwartenden Abweichungen von der Landéschen Intervallregel an Hand einiger schematischer Bilder diskutieren.

Wir müssen zunächst die Grobstrukturterme je nach ihrer Elektronendichteverteilung in zwei Gruppen einteilen. Als zu Fall I gehörig bezeichnen

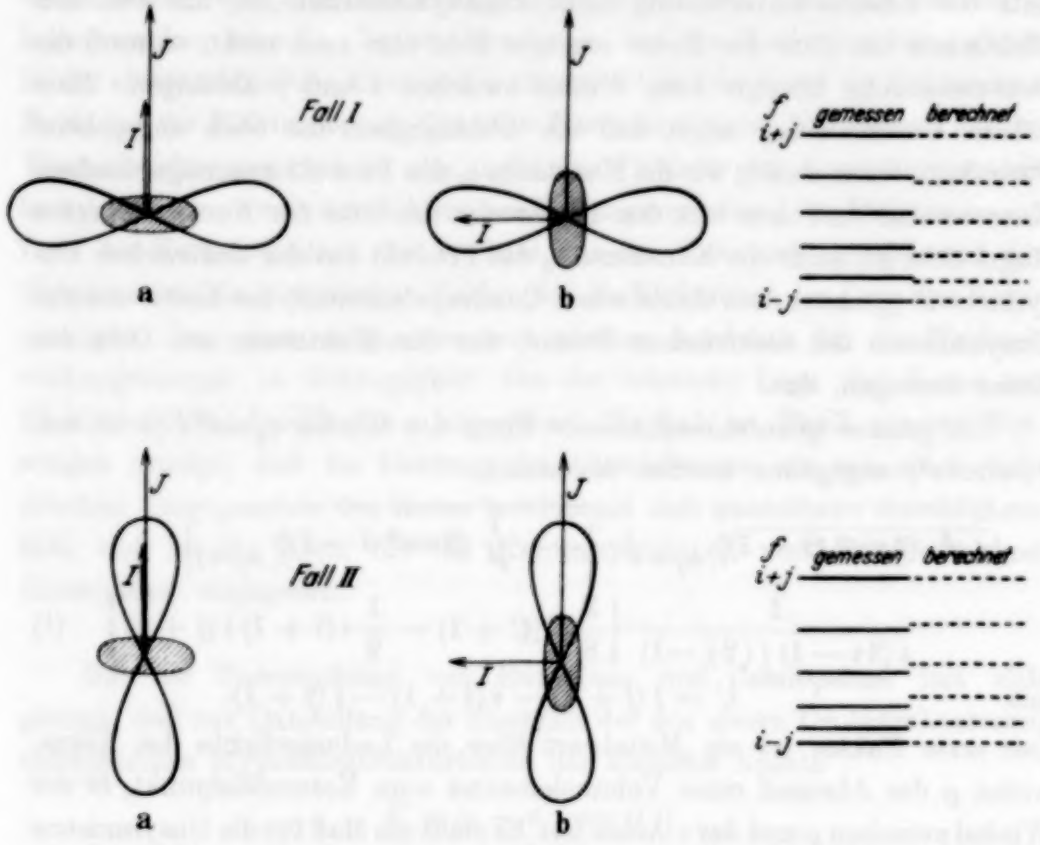



Fig. 1.

wir einen Term, bei dem die Elektronendichte in Richtung der Drehimpulsachse $j$ kleiner ist als in der Richtung senkrecht dazu. Zu Fall II gehören die Terme, bei denen die Elektronendichte in Richtung der Drehimpulsachse $j$ größer ist als senkrecht dazu. (Zu Fall I gehören also die Terme, für die der zweite Faktor in Gleichung (1) positiv ist, zu Fall II die, für die dieser Faktor negativ ist.) In der oberen Hälfte der Fig. 1 ist nun schematisch ein abgeplatteter Kern (schraffiert) in einer zu Fall I gehörigen Ladungsverteilung in zwei verschiedenen Lagen gezeichnet: einmal sind $i$ und $j$ parallel ($a$), das andere Mal senkrecht zueinander ($b$). Der dritte Fall, daß $i$ und $j$ antiparallel sind, liefert in unserem groben Schema dasselbe wie $a$. Die untere Hälfte der Fig. 1 zeigt das gleiche für eine Elektronendichteverteilung des Falles II.

Weil nun die Ladungen von Kern und Elektronen verschiedene Vorzeichen haben, ist die elektrostatische Energie des Gesamtsystems in den Lagen I*a* und II*b* kleiner als in den Lagen I*b* und II*a*. Es liegt I*b* energetisch höher als I*a*, dagegen II*b* energetisch tiefer als II*a*. Nun entspricht innerhalb der einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus die Lage *a* den größten bzw. kleinsten *f*-Werten, *b* den mittleren *f*-Werten ($\vec{f} = \vec{i} + \vec{j}$). Wir haben also im Fall I zu erwarten, daß die mittleren Niveaus gegenüber den äußeren nach oben, im Fall II nach unten verschoben sind. Die dabei zu erwartenden Abweichungen vom cos-Gesetz sind schematisch rechts in Fig. 1 gezeichnet. Dabei ist unter „berechnet" die Lage der Niveaus gezeichnet, wie sie sich aus der gemessenen Gesamtaufspaltung nach der Landéschen Intervallregel ergeben müßte. Man sieht, daß im Fall I durch die hinzukommende elektrostatische Energie die mittleren Niveaus gegenüber den äußeren nach oben, im Fall II nach unten verschoben sind. Für einen verlängerten Kern (*q* positiv) gelten ganz analoge Betrachtungen. Es liegen hier die Abweichungen von der Intervallregel nach der entgegengesetzten Richtung.

Zur Berechnung von *q* stellt man nun die gemessenen Energien der Hyperfeinstrukturniveaus eines Grobterms in der Form

$$E = a_0 + \frac{a}{2} C + bC(C+1) \tag{2}$$

dar. Dabei ist wieder

$$C = f(f+1) - i(i+1) - j(j+1).$$

Dann ist *a* die übliche Hyperfeinstrukturkonstante, aus der bei bekannter Struktur des Elektronengebäudes das magnetische Kernmoment $\mu$ berechnet werden kann. Ganz analog erhält man aus *b* das Quadrupolmoment *q*.

Durch Vergleich von Gleichung (1) und (2) findet man:

$$q = -\frac{b \cdot 8i(2i-1)j(2j-1)}{3e^2\left\{\overline{\frac{1}{r^3}(3\cos^2 d - 1)}\right\}}. \tag{3}$$

## II.

Wir haben schon gelegentlich der Arbeiten über Europium und Cassiopeium darauf hingewiesen, daß aus den früheren Messungen der Quecksilberhyperfeinstrukturen[1]) folgt, daß $^{201}_{80}$Hg ein Quadrupolmoment hat. Da die Abweichungen von der Intervallregel beim Hg sehr klein sind, ist zur Festlegung der Unsymmetrie eine sehr genaue Bestimmung der Term-

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931; H. Schüler u. E. G. Jones, ebenda **74**, 631, 1932.

energien nötig. Wir haben deshalb die hier in Betracht kommenden Hg-Linien noch einmal besonders sorgfältig aufgenommen und vermessen. Die Deutung der Hyperfeinstrukturbilder hat sich dabei gegenüber den früheren Angaben nicht geändert; es ist uns jedoch gelungen, die Meßgenauigkeit zu erhöhen.

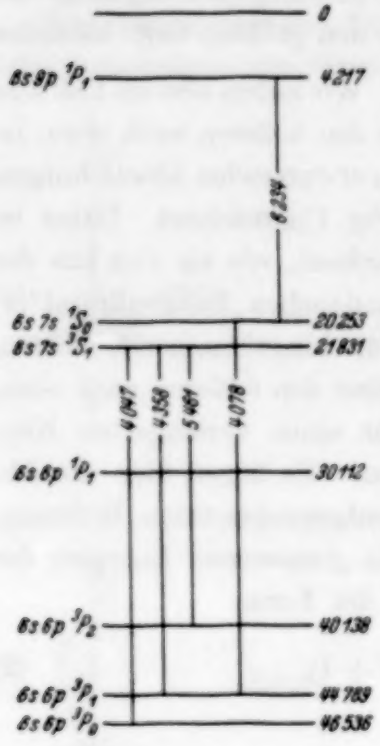



Fig. 2.

In Fig. 2 ist das Grobstrukturtermschema der untersuchten Linien maßstabsgerecht angegeben. Aus diesen Linien ist die Hyperfeinstruktur folgender Terme bestimmt worden: $6s\,7s\,{}^3S_1$, $6s\,6p\,{}^3P_1$, ${}^3P_2$ und $6s\,9p\,{}^1P_1$. In Fig. 3 und 4 sind die Strukturbilder dieser vier Terme angegeben. Links ist jeweils das Niveauschema des Isotops ${}^{199}_{80}\mathrm{Hg}$, rechts das von ${}^{201}_{80}\mathrm{Hg}$ gezeichnet; die Zahlen geben die Abstände in $10^{-3}\ \mathrm{cm}^{-1}$ an. Bei ${}^{201}_{80}\mathrm{Hg}$ steht unter „gemessen" das gemessene Bild, unter „berechnet" das bei gleicher Gesamtaufspaltung nach der Intervallregel zu erwartende Bild. Unter $\Delta$ sind die Differenzen „berechnet" minus „gemessen" aufgetragen.

${}^{199}_{80}\mathrm{Hg}$ hat den Kernspin $i = {}^1/_2$. Es läßt sich nun ganz allgemein zeigen, daß das Quadrupolmoment eines Systems mit dem Gesamtdrehimpuls ${}^1/_2$ gleich Null ist[1]). Alle Atomkerne mit $i = {}^1/_2$ haben also kein Quadrupolmoment und ihre Hyperfeinstrukturaufspaltungen rühren nur vom magnetischen Kernmoment $\mu$ her. Es interessiert uns also nur das Isotop ${}^{201}_{80}\mathrm{Hg}$, das den Kernspin $i = {}^3/_2$ hat.

Wir betrachten zunächst den Term ${}^3S_1$. Seine Elektronendichteverteilung ist kugelsymmetrisch, er sollte also keine Abweichung von der Intervallregel zeigen. Die Messungen bestätigen das in vollem Umfange,

---

[1]) In gleicher Weise wie für die Komponenten $\mu_j$ des Vektors des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ gilt: $\mu_j = g \cdot i_j$, wo $i_j$ die Komponenten des Drehimpulses $\vec{i}$ sind und $g$ eine Konstante (der $g$-Faktor des Kerns) ist, gilt für die Komponenten $q_{jk}$ des Tensors des elektrischen Quadrupolmomentes:

$$q_{jk} = g_q\left[\tfrac{3}{2}\,(i_j \cdot i_k + i_k \cdot i_j) - i^2 \cdot \delta_{jk}\right].$$

So wie man als magnetisches Moment $\mu$ den Eigenwert von $\mu_z$ für $i_z = i$ bezeichnet, wird als Quadrupolmoment $q$ der Eigenwert von $q_{zz}$ für $i_z = i$ definiert. Es ist also $\mu = g \cdot i$ und $q = g_q \cdot i \cdot (2\,i - 1)$. Für $i = {}^1/_2$ verschwinden die $q_{jk}$.

die beobachtete Abweichung $\Delta = -0{,}3$ liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Da die Aufspaltung nur vom magnetischen Moment herrührt, erhält man

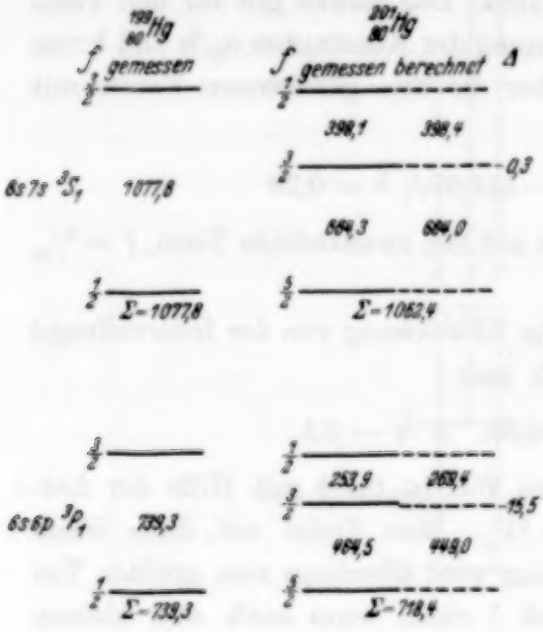



Fig. 3.

Fig. 4.

durch Vergleich der Aufspaltungen beider Isotope einen sehr genauen Wert für das Verhältnis der magnetischen Momente[1]) und zwar ergibt sich:

$$\frac{\mu_{199}}{\mu_{201}} = -\frac{1077{,}8}{1062{,}4}\cdot\frac{8}{9} = -0{,}9018.$$

Beim $^3P_1$-Term beträgt die Abweichung von der Intervallregel $\Delta = -15{,}5$. Für die Konstanten $a_0$, $a$ und $b$ der Gleichung (2) ergeben sich folgende Werte:

$$a_0 = 284{,}9, \quad a = -181{,}67, \quad b = -1{,}03.$$

Eine allerdings nicht sehr genaue Kontrolle des Wertes für $b$ ist auf folgendem Wege möglich: Aus der nur vom magnetischen Moment herrührenden Gesamtaufspaltung von $^{199}_{80}$Hg im $^3P_1$ erhält man mit Hilfe des oben angegebenen Wertes für $\mu_{199}/\mu_{201}$, daß der von der magnetischen Wechselwirkung herrührende Teil der Gesamtaufspaltung von $^{201}_{80}$Hg im $^3P_1$ 728,7 Einheiten beträgt. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem gemessenen rührt vom Quadrupolmoment her und gibt $b = -1{,}3$. In Anbetracht des indirekten Weges dieser Bestimmung ist die Übereinstimmung gut.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Kallmann u. H. Schüler, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 138, 1932.

Beim $^3P_2$ ist es leider nicht möglich, die Lage des Terms $f = {}^7/_2$ festzulegen, weil die von diesem Term ausgehenden Linien in den Linienbildern durch andere Komponenten verdeckt sind. Das gleiche gilt für den Term $f = {}^5/_2$ des Isotops $^{199}_{80}$Hg. Zur Bestimmung der Konstanten $a_0$, $a$ und $b$ von $^{201}_{80}$Hg nach Gleichung (2) genügen aber die drei gemessenen Terme mit $f = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$. Man findet:

$$a_0 = -55{,}9, \quad a = -111{,}87, \quad b = 0{,}28$$

(dabei ist die Energie $E$ ausnahmsweise auf den zweittiefsten Term, $f = {}^5/_2$, bezogen).

Beim letzten Term $6s\,9p\,{}^1P_1$ ist die Abweichung von der Intervallregel sehr klein. Für die Konstanten erhält man

$$a_0 = 239{,}2, \quad a = 94{,}86, \quad b = -0{,}1.$$

Hier ist wieder dieselbe Kontrolle des Wertes für $b$ mit Hilfe der Aufspaltung von $^{199}_{80}$Hg möglich wie bei $^3P_1$. Man findet auf diese Weise $b = -0{,}1$. Diese gute Übereinstimmung wird allerdings zum größten Teil zufällig sein. Immerhin zeigt sie, daß $b$ einen wenn auch sehr kleinen negativen Wert hat.

Wir möchten jetzt noch kurz auf die Hyperfeinstruktur der Linie $\lambda$ 5461 eingehen. Durch die genaue Vermessung des Bildes ist es möglich gewesen, die Lage der Komponenten noch etwas besser zu bestimmen. Diese neuen Zahlen sind in Fig. 5 unten gegeben, am oberen Ende der Linien sind ihre Intensitäten in Prozenten der Gesamtintensität angegeben. Bei dieser Gelegenheit ist es möglich, die bisher offene Frage[1]), ob die Komponente $c$ mit dem Isotop 198 oder mit der Komponente $e$ zusammenfällt, zu entscheiden. Es läßt sich nach Gleichung (2) mit Hilfe der aus den gemessenen Termen $f = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$ bestimmten Konstanten $a_0$, $a$, $b$ die Lage des Terms $f = {}^7/_2$ festlegen. Der Abstand $f = {}^7/_2$ bis $f = {}^5/_2$ ergibt sich zu 379,7 Einheiten und damit die Gesamtaufspaltung zu 847,4. Aus dem Verhältnis $\mu_{199}/\mu_{201} = -0{,}9018$ ergibt sich für $^3P_2$ bei $^{199}_{80}$Hg die Aufspaltung 764,3. Damit sind alle Abstände bekannt und die Struktur der Linie ist festgelegt. Es ergibt sich, daß $c$ mit $e$ zusammenfällt, so daß bei — 95 eine Komponente von der Intensität 6,93 neben dem Isotop 198 von der Intensität 9,9 erscheint. Das stimmt besser mit dem experimentellen Befund überein, welcher zeigt, daß die beiden Komponenten $e + c$ und das Isotop 198 etwa die gleiche Intensität haben. Man sollte eigentlich erwarten, daß das Isotop 198 etwas stärker erschiene. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die

[1]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 641, 1932.

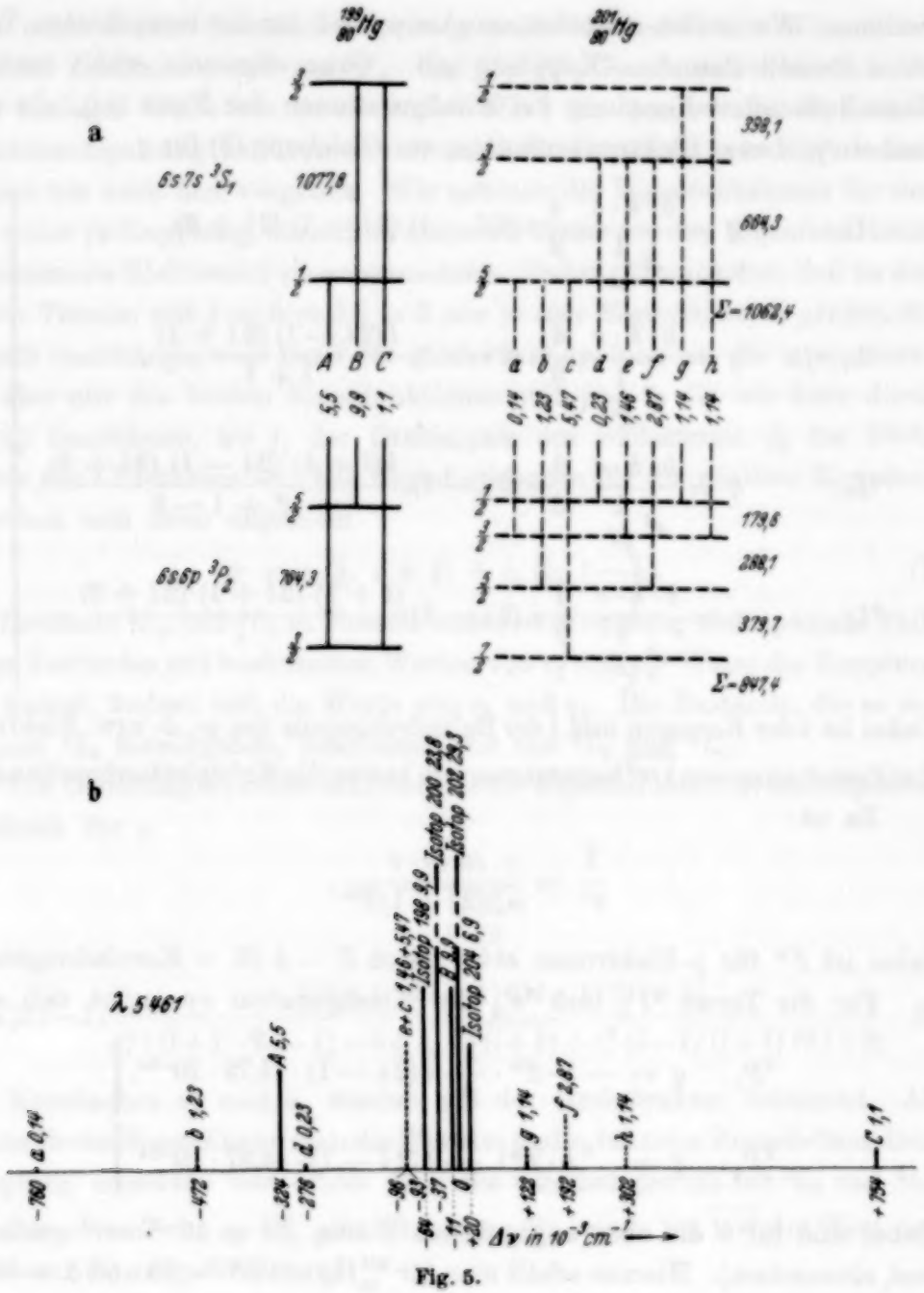



Fig. 5.

geraden Isotope durch Selbstabsorption bereits an Intensität eingebüßt haben. Auf jeden Fall stimmt das zuletzt ermittelte Bild mit dem Experiment besser überein als die früheren.

## III.

Es handelt sich nun darum, aus den Konstanten $b$ der verschiedenen Terme das Quadrupolmoment $q$ nach Gleichung (3) zu be-

rechnen. Wir wollen zunächst annehmen, daß für die betrachteten Terme reine Russell-Saunders-Kopplung gilt. Ganz allgemein erhält man für Russell-Saunders-Kopplung bei Konfigurationen der Form $(sl)$, die ein $s$ und ein $p$, $d$ usw. Elektron enthalten, aus Gleichung (3) für $q$

$$\left.\begin{aligned}
{}^1L_l: \quad & q = \frac{b\cdot h\cdot c}{e^2\,\overline{\frac{1}{r^3}}}\cdot\frac{4}{3}\,i\,(2i-1)\,(2l-1)\,(2l+3),\\
{}^3L_{l-1}: \quad & q = \frac{b\cdot h\cdot c}{e^2\,\overline{\frac{1}{r^3}}}\cdot\frac{4}{3}\,i\,(2i-1)\,\frac{l\,(2l-1)\,(2l+1)}{l+1},\\
{}^3L_l: \quad & q = \frac{b\cdot h\cdot c}{e^2\,\overline{\frac{1}{r^3}}}\cdot\frac{4}{3}\,i\,(2i-1)\,\frac{l\,(l+1)\,(2l-1)\,(2l+3)}{l^2+l-3},\\
{}^3L_{l+1}: \quad & q = \frac{b\cdot h\cdot c}{e^2\,\overline{\frac{1}{r^3}}}\cdot\frac{4}{3}\,i\,(2i-1)\,\frac{(l+1)\,(2l+1)\,(2l+3)}{l}.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dabei ist $i$ der Kernspin und $l$ der Bahndrehimpuls des $p$-, $d$- usw. Elektrons. Zur Berechnung von $\overline{1/r^3}$ benutzt man am besten die Multiplettaufspaltung $\delta$[1]).

Es ist:

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{\delta\cdot h\cdot c}{\mu_0^2\,(2l+1)\,Z^*}, \tag{5}$$

dabei ist $Z^*$ für $p$-Elektronen etwa gleich $Z-4$ ($Z$ = Kernladungszahl).

Für die Terme ${}^3P_1$ und ${}^3P_2$ der Konfiguration $sp$ ergibt sich also:

$$\left.\begin{aligned}
{}^3P_1: \quad & q = -\,b\cdot Z^*\cdot\frac{1}{\delta}\cdot i\,(2i-1)\cdot 14{,}79\cdot 10^{-24},\\
{}^3P_2: \quad & q = \quad b\cdot Z^*\cdot\frac{1}{\delta}\cdot i\,(2i-1)\cdot 44{,}37\cdot 10^{-24}
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

(dabei sind für $b$ die oben angegebenen Werte, die in $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ gemessen sind, einzusetzen). Hieraus erhält man für $^{201}_{80}$Hg mit $Z^* = 76$ und $\delta = 6398$:

$$\text{aus } {}^3P_1: \quad q = 0{,}54\cdot 10^{-24},$$
$$\text{aus } {}^3P_2: \quad q = 0{,}44\cdot 10^{-24}.$$

Bei der Berechnung dieser Werte ist angenommen, daß reine Russell-Saunders-Kopplung vorliegt. Nun liegt jedoch der ${}^1P_1$-Term der Konfiguration $6s\,6p$ so nahe an den ${}^3P$-Termen (vgl. Fig. 2), daß hier sicher

[1]) E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933.

keine reine Russell-Saunders-Kopplung mehr vorhanden ist. Wir müssen vielmehr annehmen, daß der $^1P_1$- und der $^3P_1$-Term vermischt sind. In ganz analoger Weise wie Breit und Wills[1]) die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung bei Termen mit mittlerer Kopplung behandelt haben, können wir auch hier vorgehen. Wir nehmen die Eigenfunktionen für den Fall reiner $jj$-Kopplung, die sich in einfacher Weise aus den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen zusammensetzen. Dabei gilt zunächst, daß zu den beiden Termen mit $j = 0$ und $j = 2$ nur je eine Eigenfunktion gehört, die deshalb unabhängig vom Grad der mittleren Kopplung ist. Es interessieren uns also nur die beiden Eigenfunktionen mit $j = 1$, die wir kurz durch $(j_1, j_2)$ bezeichnen, wo $j_1$ der Drehimpuls des $s$-Elektrons, $j_2$ der Drehimpuls des $l$-Elektrons ist. Die Eigenfunktionen für die mittlere Kopplung schreiben sich dann allgemein

$$\psi = c_1(\tfrac{1}{2},\ l+\tfrac{1}{2}) + c_2(\tfrac{1}{2},\ l-\tfrac{1}{2}). \tag{7}$$

Die Zustände $^3L_l$ und $^1L_l$ in Russell-Saunders-Kopplung sind spezielle Fälle dieses Zustandes mit bestimmten Werten von $c_1$ und $c_2$. Wenn die Kopplung sich ändert, ändern sich die Werte von $c_1$ und $c_2$. Die Zustände, die so aus $^3L_l$ und $^1L_l$ hervorgehen, bezeichnen wir mit $^3L_l'$ und $^1L_l'$.

Aus Gleichung (3) erhält man nun mit der Eigenfunktion (7) den folgenden Ausdruck für $q$:

$$q = \frac{b \cdot h \cdot c}{e^2 \overline{\frac{1}{r^3}}} \cdot \frac{4}{3}\, i(2i-1)\, \frac{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)}{c_1^2\, l(l+1)(2l-1) - 6 c_1 c_2 \sqrt{l(l+1)} + c_2^2 (l-1)(l+1)(2l+3)}. \tag{8}$$

Die Konstanten $c_1$ und $c_2$ werden aus der Grobstruktur bestimmt. Als Kontrolle der Formel kann man die Werte $c_1$ und $c_2$ für reine Russell-Saunders-Kopplung einsetzen und erhält dann die Gleichungen (4) für $^3L_l$ und $^1L_l$.

Für einen Term $sp\ ^3P_1'$ gibt Gleichung (8), wenn für $\overline{1/r^3}$ der Wert von Gleichung (5) eingeführt wird:

$$q = \frac{b \cdot Z^* \cdot i(2i-1) \cdot 14{,}79}{\delta \cdot (c_1^2 - 2{,}83\, c_1 \cdot c_2)} \cdot 10^{-24}. \tag{9}$$

Bei der Berechnung von $c_1$ und $c_2$ wollen wir nun noch berücksichtigen, daß die gemessene Grobstrukturmultiplettaufspaltung $\delta$ nicht nur von der Wechsel-

---

[1]) G. Breit u. L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933; Herrn Casimir danken wir für den Hinweis auf diese, sowie auf die später angeführte Arbeit von Wolfe.

wirkung zwischen Spin und Bahn des $l$-Elektrons, sondern teilweise auch von der Wechselwirkung zwischen Spin des $s$-Elektrons und Bahn des $l$-Elektrons herrührt. Daß diese letztere nicht zu vernachlässigen ist, sieht man daraus, daß die Intervallregel für die $^3P$-Terme besser erfüllt ist, als es bei der Nähe des $^1P$-Termes nach der gewöhnlichen Theorie der mittleren Kopplung der Fall sein sollte. Die Größe der Wechselwirkung kann man nach Wolfe[1]) aus der gemessenen Grobstruktur bestimmen. Für den Teil der Multiplettaufspaltung, der von der Spin-Bahn-Wechselwirkung des $l$-Elektrons herrührt, findet man $\delta^* = 5624$. Unter Benutzung dieses Wertes erhält man nun nach den bei Breit und Wills (l. c.) angegebenen Beziehungen für den $^3P_1'$-Term die Konstanten $c_1$ und $c_2$:

$$c_1 = 0{,}421, \quad c_2 = 0{,}907.$$

Die Berechnung von $q$ aus dem $^3P_2$ ist, wie oben gezeigt, unabhängig von der Art der Kopplung, auch hier ist jedoch $\delta^*$ an Stelle von $\delta$ zu setzen. Man erhält so:

$$\text{aus } {}^3P_1': \quad q = 0{,}69 \cdot 10^{-24},$$
$$\text{aus } {}^3P_2: \quad q = 0{,}51 \cdot 10^{-24}.$$

Relativistische Korrektionen, die bei $p$-Elektronen ja eine große Rolle spielen, haben wir bisher nicht berücksichtigt. Man wird sie in derselben Weise wie bei der Berechnung der magnetischen Momente einführen können. Ihr wichtigster Einfluß besteht auch hier darin, daß die Dichte des $p_{1/2}$-Elektrons am Kern vergrößert wird. Bei der Darstellung der Eigenfunktion des $^3P_2$-Terms als Produkt von Einelektroneneigenfunktionen treten nur $p_{3/2}$-Eigenfunktionen auf. Deshalb wird die relativistische Korrektion hier sehr klein sein und den gefundenen Wert höchstens etwas erhöhen. Beim Aufbau der $^3P_1'$-Eigenfunktion sind jedoch $p_{1/2}$-Eigenfunktionen wesentlich beteiligt, und der gefundene Wert wird dementsprechend verkleinert werden müssen. Wir möchten deshalb den Wert

$$\underline{q = 0{,}5 \cdot 10^{-24}}$$

für $^{201}_{80}$Hg als besten ansehen. Aus der Tatsache, daß $q$ positiv ist, ergibt sich insbesondere, daß die Ladungsverteilung von $^{201}_{80}$Hg verlängert ist.

Wir möchten zum Schluß noch kurz auf den Term $6s\,9p\,^1P_1$ eingehen. An und für sich sollte dieser Term eine sehr kleine Abweichung von der Intervallregel zeigen und zwar sollte $b$ einen positiven Wert haben. Wir

[1]) H. Wolfe, Phys. Rev. **41**, 443, 1932; vgl. dazu E. U. Condon u. G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra, Cambridge, University Press, S. 273.

finden jedoch $b = -0{,}1$. Nun weiß man schon länger[1]), daß die höheren $^1P$-Terme sehr stark durch den Term $5d^9\,6s^2\,6p\,^1P_1$ gestört werden. Dieser Term enthält eine tiefe fast abgeschlossene Schale. Wenn man hier wie üblich bei der Berechnung des zweiten Faktors der Gleichung (2) die fast abgeschlossene Schale $d^9$ (das Loch) durch ein $d$-Elektron ersetzt, ist dabei das Vorzeichen des Faktors umzukehren. Während also die magnetische Aufspaltung für $d^9$ und für $d$ die gleiche ist, hat die Quadrupolaufspaltung für $d^9$ das umgekehrte Vorzeichen wie für $d$. Wir schließen also, daß der störende Term $5d^9\,6s^2\,6p\,^1P_1$ ein negatives $b$ hat. Die Eigenfunktion des gemessenen Terms $6s\,9p\,^1P_1$ ist in Wirklichkeit eine Mischung der Eigenfunktionen von $6s\,9p\,^1P_1$ und $5d^9\,6s^2\,6p\,^1P_1$. Das gefundene negative $b$ rührt also wohl von dieser Störung her. Die Kleinheit von $b$ zeigt uns gleichzeitig, daß die Störungen der viel weiter entfernten $6s\,6p$-Terme durch die Konfiguration $5d^9\,6s^2\,6p$ sicher zu vernachlässigen sind.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

---

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932; H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

# „Optimale" Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe in Kristallphosphoren.

Von **Gerhard Schumann** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 1. November 1935.)

**Im Anschluß an die Beziehungen zwischen Fehlbauzustand und Nachleuchten von kristallisierten Fremdstoff-Phosphoren wird gezeigt, daß die bisher bestimmten „optimalen" Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe nicht ausreichend definiert sind.**

*1. Zahlenmaterial.* Es ist heute sichergestellt, daß die meisten phosphoreszenzfähigen festen Stoffe Kristalle sind, denen ein aktiver Fremdstoff in geringer Menge beigemischt ist. Die Ergebnisse von Phosphoreszenzuntersuchungen lassen sich daher zu anderen Gebieten der Kristallphysik in Beziehung setzen. So ist darauf hingewiesen worden[1]), daß die Phosphoreszenz in Kristallphosphoren den atomdispersen Einbau von Fremdstoffen sichtbar macht und als Mittel zur größenordnungsmäßigen Bestimmung der Zahl der Fehlbaustellen im Realkristall herangezogen werden könnte.

Es ist naheliegend, diese Größenordnung mit den „optimalen" Konzentrationen der Fremdstoffe in Phosphoren in Verbindung zu bringen. Das vorhandene Zahlenmaterial wurde aus atomphysikalischen Gründen auf Molkonzentrationen umgerechnet und ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese zeigt, daß die Konzentrationsoptima durchweg in den Größenordnungen $10^{-4}$ und $10^{-5}$ Mol liegen. Bei dem Versuch, dieses Zahlenmaterial mit den Atomeigenschaften der betreffenden Stoffe in Verbindung zu bringen, hat sich indes herausgestellt, daß der Begriff der „optimalen" Konzentration nicht eindeutig ist, so daß für den beabsichtigten Zweck unter schärferen Bedingungen ausgeführte Neubestimmungen erforderlich wären. Die nachfolgenden Ausführungen wollen eine Übersicht über die dabei zu beachtenden Umstände geben.

*2. Nachleuchten und Konzentrationsabhängigkeit.* Verfolgt man die Intensität des Nachleuchtens eines Phosphors in Abhängigkeit von der Konzentration des Fremdstoffes, so erhält man qualitativ stets denselben einfachen Verlauf: mehr oder minder scharfer Anstieg, ein meist sehr schlecht definiertes Maximum, mit verhältnismäßig wenigen Ausnahmen

---

[1]) Vgl. etwa Handb. d. Phys. 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 851, 1933.

ziemlich steiler Abfall. Oberhalb einer stark von den Eigenschaften des einzelnen Phosphors abhängigen Konzentration verschwindet das Leuchten völlig, gewöhnlich unter Ausscheidung einer dem Grundmaterial konstitutionell nahestehenden Verbindung des Fremdstoffes. Daraus ergibt sich zunächst ganz roh die Existenz eines optimalen Konzentrationswertes für das *Gesamtleuchten* jedes Phosphors.

Die von Lenard eingeführten „normalen" Konzentrationen stellen dagegen Konzentrationsoptima in bezug auf das Nachleuchten einzelner Phosphoreszenz-*Banden* dar. Unter einer Bande soll mit Lenard verstanden werden ein Wellenlängenkomplex mit gemeinsamem Absorptionsspektrum (der „Erregungsverteilung"). Das Auftreten jeder solchen Bande ist an *besondere* Konzentrationsbereiche des Fremdstoffes geknüpft, so daß die Mehrzahl der bisher zahlenmäßig bestimmten „Optima" auf einzelne Banden bezogen ist.

Eine Zerlegung der „Banden" in „Teilbanden", die gegebenenfalls aus Liniengruppen bestehen, gelingt auf Grund der Temperaturabhängigkeit ihres Intensitätsverlaufs. Dadurch entsteht die Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Teilbanden. Wenn die von F. Schmidt[1]) versuchte Aufstellung von Teilbandenserien einen reellen Sachverhalt wiedergibt, könnten für die Teilbanden der gleichen Lenard-Bande verschiedene Konzentrationsoptima erwartet werden. Mit dieser besonderen Fragestellung wurden Konzentrationsuntersuchungen noch nicht angestellt.

*3. Chemische Reinheit.* Auch die zur Zeit herstellbaren *reinsten* Stoffe enthalten stets noch Verunreinigungen, die mengenmäßig die Größenordnung der aktiven Fremdstoffkonzentrationen erreichen oder übertreffen. Ein Einfluß derartiger Beimengungen ist daher grundsätzlich nicht auszuscheiden, kann sich also auch auf die Bestimmung der Konzentrationsoptima auswirken.

Nur von wenigen Verunreinigungen sind Einflüsse untersucht. So dürfen weder nennenswerte Mengen des beabsichtigten aktiven Zusatzes im Phosphor vorhanden sein, die die Konzentrationsverhältnisse fälschen würden, noch andere aktive Fremdstoffe, die entweder ihre eigene Emission der des gewollten Zusatzes überlagern oder, dann meist unter Einbuße der eigenen Leuchtfähigkeit, die beabsichtigte Phosphoreszenz ganz oder teilweise unterdrücken können. Wenn die Verunreinigung mit dem zugesetzten Fremdstoff einen eigenen Phosphor zu bilden vermag, so kann ein Gemisch der beiden Phosphore entstehen, deren Emissionen sich über-

[1]) Vgl. z. B. Handb. d. Experimentalphys. Bd. **23**/1.

Tabelle 1. Zusammenstellung

| Aktiver Fremdstoff | Normale [1]) Konzentrationen der Erdalkali-Phosphore Kittelmann, Tomaschek, | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Bande [2]) | CaO | CaS | CaSe | SrO | SrS | SrSe |
| Mn | $\alpha$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ | | $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ |
| | $\beta$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | | | | | |
| | $\nu$ | | | | | $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ | |
| Fe | | | $10^{-5}$ | | | | |
| | $\nu$ | $10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | | | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| Ni | $\alpha$ | | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ | | | | |
| | $\varrho$ | | | | | $4 \cdot 10^{-5}$ | |
| Cu | $\alpha$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\beta$ | | $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ | | | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | $\gamma$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| | $\nu$ | $6 \cdot 10^{-6}$ | | | | | |
| Zn | | | | | | $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ | |
| | $\alpha$ | | | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | | | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\nu$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ | | | $4 \cdot 10^{-6}$ | |
| Ag | $\alpha$ | | | | | | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| | $\beta$ | | | | | $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\nu$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | | | $7 \cdot 10^{-7}$ | |
| Sb | | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ | | $9 \cdot 10^{-5}$ | | |
| | $\alpha$ | | $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | | $5 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\beta$ | | $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ | | | | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\gamma$ | | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | | | $10^{-3}$ | |
| | $\delta$ | | $3 \cdot 10^{-3}$ | | | $10^{-4}$ | |
| | $\nu$ | | $2 \cdot 10^{-4}$ | | | | |
| Pr | $\alpha$ | $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $10^{-3}$ | | | | |
| | $\beta$ | | $10^{-3}$ | | | $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ | |
| Nd | | | | | | | |
| Sm | $\alpha$ | $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | | $10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | |
| Pb | $\alpha$ | | $10^{-4}$ | | $5 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}8 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\beta$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\gamma$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | | | | | |
| | $\nu$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ | | | $10^{-6}$ | |
| Bi | $\alpha$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ | | $5 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\beta$ | | $8{,}3 \cdot 10^{-5}$ | | | $7 \cdot 10^{-5}$ | |
| | $\gamma$ | | | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| | $\nu$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | | | $6 \cdot 10^{-6}$ | |

[1]) D. h. optimal hinsichtlich der Anfangsintensität des Nachleuchtens. Vgl. z. B. F. Schmidt u. R. Tomaschek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, Handb. d. Experi- Optima hinsichtlich des Gesamtleuchtens. — [3]) E. Tiede u. F. Richter, Chem. Ber. **55**, Herstellungsverfahren benutzt, jedoch mit verschiedener Glühtemperatur. Außer durch diese chemische Reinigung der Ausgangsstoffe. — [4]) Bei Zn S Mn und Zn S Cu beziehen sich die Op-

„optimaler" Konzentrationen in Mol.

| nach Lenard, F. Schmidt, Schellenberg u. a. | | | Optimale Konzentrationen der MgS-Phosphore [3]) | | Optimale Konzentrationen der ZnS-Phosphore [4]) nach Tomaschek |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | nach Tiede und Richter | nach I. Schaper | |
| BaO | BaS | BaSe | | | |
| | | | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | | | |
| | | | | | |
| $2 \cdot 10^{-5}$<br>$2 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}1 \cdot 10^{-4}$<br>$2{,}1 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ | | $7 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| | | $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| | | | | $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | $7 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | |
| | | | | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| | | | | $2 \cdot 10^{-5}$ | |
| | $10^{-4}$ | | | $2 \cdot 10^{-4}$ | |
| $7 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | | | $3 \cdot 10^{-4}$ | $9{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| $3 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $8{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ |

die zusammenfassende Darstellung über alle Phosphoreszenzfragen in: P. Lenard, mentalphys., Bd. 23, Leipzig 1928. — [3]) Bei fehlender Bandenangabe handelt es sich um 69, 1922; I. Schaper, Ann. d. Phys. (4) **85**, 913, 1928. In beiden Fällen wurde dasselbe Abweichung könnten die Unterschiede bedingt sein durch die bei Tiede sehr weit getriebene tima auf dieHauptbanden, bei den übrigen Phosphoren dieser Spalte auf das Gesamtleuchten.

lagern (z. B. CaS—CaO—Cu)[1]), oder ein echter Mischkristallphosphor mit eigenem charakteristischem Leuchten (z. B. CaS—SrS—Sm)[2]). Andere beigemengte Salze können die Leuchtintensität beeinträchtigen (z. B. Polysulfide in Sulfidphosphoren)[3]) und gewisse Teilmengen des aktiven Zusatzes für die Phosphoreszenz unwirksam machen, während manche Stoffe nur wenig stören (z. B. $CaSO_4$ in CaS-Phosphoren)[4]).

*4. Einfluß der Herstellungsbedingungen.* Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Phosphoren enthalten zahlreiche Faktoren, die das Nachleuchten beeinflussen. Der Reinheitsgrad der Phosphore kann durch die Benutzung von Schmelzmitteln beeinträchtigt werden. Der Kristallzustand hängt von der Wärmebehandlung ab, die mit der Herstellung verbunden ist. Auch unterscheiden sich die Verfahren bezüglich der erhaltenen Kristallgröße; das Abklingen der Lichtemission erfolgt bei sehr kleinen Kristallen anders als bei großen[5]).

Die Benutzung von *Schmelzmitteln* beim Lenardschen Herstellungsverfahren ist für die Begünstigung einzelner Banden des Phosphors wesentlich. Bei Vorhandensein mehrerer Lenard-Banden ist nur auf diesem Wege die Bestimmung optimaler Konzentrationen für einzelne Banden möglich. Es wird vermutet, daß Anwendung und Menge eines Schmelzmittels das Konzentrationsoptimum der dadurch begünstigten Bande nicht beeinflussen. Jedoch ist der Grund für die Bevorzugung bestimmter Banden durch bestimmte Schmelzmittel noch unbekannt. Daß die chemischen Eigenschaften der Schmelzmittel keine allgemeingültige Erklärung liefern, ist wiederholt festgestellt worden. Man könnte meinen, daß vielleicht physikalische Eigenschaften maßgebend wären, doch hat ein Vergleich sowohl mit thermodynamischen Daten (z. B. Schmelzpunkten) als auch mit kristallphysikalischen (z. B. Ionenradien, Polarisationseigenschaften) zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

Die optimale Konzentration ist *abhängig* von der *Wärmebehandlung*, d. h. Glühtemperatur, Glühdauer, Abkühlungsgeschwindigkeit — sei es bei der Herstellung, sei es bei nachträglicher Temperung. Die bisherigen Beobachtungen hinsichtlich der Glühtemperatur sind sehr widerspruchsvoll; erneute experimentelle Untersuchungen wären hier im Zusammenhang mit der Frage der Konzentrationsverluste erwünscht. Denn es ist noch un-

---

[1]) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. (5) **13**, 249, 1932. — [2]) M. Travnicek, ebenda (4) **84**, 823, 1927. — [3]) P. Lenard u. V. Klatt, ebenda (4) **15**, 633, 1904, Kap. F; E. Tiede u. H. Reinicke, Chem. Ber. **56**, 666, 1933. — [4]) P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O.; F. Bandow, Ann. d. Phys. (4) **87**, 469, 1928. — [5]) W. W. Antonow-Romanowsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **7**, 366, 1935.

geklärt, warum beim ZnSCu-Phosphor Abnahme der optimalen Konzentration mit steigender Glühtemperatur beobachtet worden ist[1]), bei Erdalkaliphosphoren dagegen mehrfach Zunahme[2]). Sehr lange Glühdauer bewirkt eine irreversible „Entmischung" des Phosphors; die ausgeschiedenen Fremdstoffmengen gehen der wirkenden Konzentration verloren. Ähnliche Ergebnisse liegen übrigens auch für die einkristallinen Alkalihalogenidphosphore vor[3]). Bei geringer Abkühlungsgeschwindigkeit werden Fremdstoffmengen durch Einbettung in sehr gut ausgebildete Kristalle, bei großer Abkühlungsgeschwindigkeit durch Einlagerung in sehr stark mit Fehlern durchsetzte Kristallteile („glasige Struktur") „inaktiviert".

*5. Nennkonzentration, wahre Konzentration, wirksame Konzentration.* Die bei den Herstellungsverfahren zumeist benötigten hohen Temperaturen verursachen Zersetzungs- und Verdampfungsverluste an aktivem Fremdstoff, die von Fall zu Fall stark variieren. Aber auch sonst ist es unzulässig, die bei der Herstellung benutzte „*Nennkonzentration*" mit der *wahren Konzentration* des aktiven Fremdstoffes im fertigen Phosphor gleichzusetzen. Nach den bisher bekannten spärlichen Ergebnissen scheint die Fremdstoffkonzentration bei der Präparation nach dem Lenardschen Herstellungsverfahren größenordnungsmäßig erhalten zu bleiben, bei den aus der Schmelze gezogenen einkristallinen Phosphoren zuweilen um eine Größenordnung abzunehmen.

Aber auch die *wahre* Konzentration ist mit der im Phosphor *wirksamen* nicht gleichbedeutend. Zur Feststellung des wirksamen Schwermetalls haben Lenard und Hausser Lichtsummenmessungen verwandt. Allerdings beruht diese Methode auf dem Vergleich mit einem „verlustfrei" hergestellten Phosphor, dessen Verluste durch Verdampfung und Inaktivierung nur mittels sehr unsicherer Schätzungen beurteilt werden können.

Für die meisten Kristallphosphore ist es nach Untersuchungen der letzten Jahre sicher, daß nichtmischkristallartiger Einbau des Fremdstoffes für Phosphoreszenzfähigkeit erforderlich ist. Hierbei gilt ein Fremdstoffteilchen als mischkristallartig in einen Kristall eingebaut, wenn seine Elektronen zu den Elektronen des Gitters, seine Energiezustände zu den durchlaufenden erlaubten Energiebändern des Kristalls gehören[4]). Man weiß auch, daß in manchen Fällen ein bestimmtes Metall *sowohl mischkristallartig als auch nichtmischkristallartig* in einen Kristall eingebaut

[1]) R. Coustal, C. R. **190**, 739, 1930; **196**, 1306, 1933. — [2]) P. Waentig, ZS. f. phys. Chem. **51**, 435, 1905; J. Hirsch, Dissertation Heidelberg 1912. — [3]) A. M. Mac Mahon, ZS. f. Phys. **52**, 336, 1928; M. Forró, ebenda **56**, 235, 1929. — [4]) A. Smekal, Phys. ZS. **35**, 643, 1934.

wird, und zwar richtet sich das Überwiegen der einen oder anderen Einbauart nach der wahren Konzentration des Fremdmetalls. Es ist hiernach möglich, daß je nach den Präparationsverhältnissen größere oder kleinere Fremdstoffmengen dadurch für die Phosphoreszenz verloren gehen, daß sie mischkristallartig in das Grundmaterial eingebaut werden (z. B. NaCl Ag). Quantitative Messungen dürften sich ermöglichen lassen durch Kombination der Grundsätze zur Unterscheidung von mischkristallartigem und nichtmischkristallartigem Fremdstoffeinbau mit der Bestimmung der wahren Fremdstoffkonzentration. Unterschiede zwischen der Zahl aller und der nichtmischkristallartig eingebauten Fremdstoffteilchen wurden bisher lediglich auf das Vorkommen kolloidaler Anhäufungen des Fremdstoffes zurückgeführt.

Die Existenz von Phosphoren mit mischkristallartig eingebautem Fremdstoff ist noch unsicher. Bei Phosphoren, die gewöhnlich als derartige Mischkristallsysteme angesehen werden (vor allem solchen, bei denen Cr als aktiver Fremdstoff wirkt)[1]), ist es auch schwierig, auf Grund der vorliegenden Angaben zu entscheiden, ob überhaupt ein Nachleuchten auftritt oder nur Fluoreszenz. Diese braucht, wenn etwa mit metastabilen Zuständen des aktiven Fremdstoffes verknüpft, nicht direkt mit dem Aufhören der Erregung abzuschließen. Es ist auch bisher nicht möglich, auf Grund der Konzentrationsverhältnisse allein über die Art des Fremdstoffeinbaues sichere Aufklärung zu gewinnen. Denn neben Phosphoren, bei denen mischkristallartige Einlagerung vermutet worden ist[2]), weisen auch ausgesprochene Lenard-Phosphore, für die nichtmischkristallartiger Einbau angenommen wird, sehr hohe zulässige Fremdmetallkonzentrationen auf [z. B. SrS Zn 20 Mol-% und mehr, allerdings gemessen vor der Präparation[3])], und auch manche Optima liegen bei solchen recht hoch (z. B. mit Sb aktivierte Erdalkalisulfide)[4]).

*6. Einfluß der Beobachtungsbedingungen.* Die Abhängigkeit der optimalen Konzentration von den Beobachtungsbedingungen betrifft vor allem den *Zeitunterschied zwischen Abschluß der (Voll-) Erregung und Beobachtung.* Denn das Konzentrationsoptimum für die Intensität der Lumineszenz rückt umso weiter nach kleineren Werten, je größer dieser Zeitunterschied ist. Ferner liegt die optimale Konzentration für Phosphoreszenz (Leuchten nach Aufhören der Erregung) niedriger als die für Fluoreszenz (Leuchten während der Erregung). Hier liegt einer der Hauptgründe, der einen Ver-

[1]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. (5) **14**, 712, 1923; Phys. ZS. **33**, 874, 1932. — [2]) E. Tiede und R. Piwonka, Chem. Ber. **64**, 2252, 1931. — [3]) J. Hirsch, a. a. O. — [4]) I. Schaper, Ann. d. Phys. (4) **85**, 913, 1928.

gleich der in der Literatur vorliegenden Konzentrationsoptima erschwert, da sehr oft die Angabe der Beobachtungszeit im oben besprochenen Sinne fehlt und die Worte Phosphoreszenz, Fluoreszenz, Lumineszenz nicht immer in der gleichen Bedeutung gebraucht werden.

Wir beziehen uns auch weiterhin auf die Phosphoreszenz. Für diese hat Lenard den Begriff der „Lichtsumme" definiert als das Zeitintegral der Intensität, genommen über die ganze unendliche Dauer des Nachleuchtens. In der wirklich meßbaren Lichtsumme bleibt allerdings der Beitrag des Anfangsleuchtens unberücksichtigt, wodurch auch hier eine gewisse Unsicherheit fortbesteht. Man kann nun auch eine *hinsichtlich der Lichtsumme* optimale Konzentration aufsuchen, insbesondere bezüglich der „maximalen Lichtsumme" nach Vollerregung. Diese optimale Konzentration muß nach dem Gesagten niedriger sein als eine *hinsichtlich der Intensität* optimale Konzentration, sofern die letzte durch Beobachtung kurz nach Aufhören der Erregung ermittelt wird (z. B. die „normale" Konzentration Lenards). Das Experiment hat dies auch bestätigt.

Die *Erregungsart* hat ebenfalls Einfluß auf die Lage des jeweiligen Konzentrationsoptimums. Im allgemeinen dürfte der optimale Wert bei Kathodenstrahlerregung niedriger liegen als bei Lichterregung. Es ist ja auch bekannt, daß Kathodolumineszenz (insbesondere -fluoreszenz) vielfach durch minimale, unkontrollierbare Verunreinigungen hervorgerufen werden kann. Bei ausschließlicher Berücksichtigung des Nachleuchtens scheinen die Dinge etwas anders zu liegen, doch ist hierüber wenig bekannt, da ausgesprochene Kathodophosphoreszenz ziemlich selten und immer intensitätsarm ist. Aus gleichen Gründen liegen nur wenige Beobachtungen über Konzentrationsoptima bei anderen Erregungsarten ($\alpha$-, $\gamma$-, Röntgen-Strahlen, Flammenerregung) vor. Es bestehen auch Anzeichen dafür, daß die Art der Erregung noch in engerem Sinne auf die Lage der Optima Einfluß hat: Wellenlänge des erregenden Lichtes, Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, usw. — da z. B. die feinere Form des Spektrums der erregenden Absorption von der Konzentration abhängen kann.

Hinsichtlich des Einflusses der *Beobachtungstemperatur* auf die optimale Konzentration einer Phosphoreszenzbande sind noch keine Versuche angestellt worden.

*7. Modellmäßige Deutung des Konzentrationseinflusses.* Nach der Lenardschen Auffassung vom Aufbau eines Phosphors sind im Phosphor-Grundmaterial „Zentrenmoleküle" vorgebildet, die durch Besetzung mit aktiven Fremdstoffteilchen zu „Phosphoreszenzzentren" werden, deren Leuchtdauer mit ihrer Größe parallel geht. Die Erregung entspricht einem

lichtelektrischen Effekt, die Aufspeicherung der Bindung des abgetrennten Elektrons in einer gewissen Entfernung vom Fremdstoffteilchen, das Phosphoreszenzleuchten der Rückkehr des Elektrons zum ionisierten Aktivteilchen.

Drückt man dies unter Zuhilfenahme moderner Begriffsbildungen und Ergebnisse aus, so gelangt man zu folgendem einfachsten *Modell*: In einem Kristall des Phosphor-Grundmaterials findet sich eine Anzahl von Lockerstellen, die hier als *unveränderlich* anzusehen wäre. Die Lockerstellen werden je nach der Fremdstoffkonzentration zu einem größeren oder geringeren Teil mit aktiven Teilchen besetzt. Da die bei der Erregung abgetrennten Elektronen in den ideal gebauten Gittergebieten mit ihren durchlaufenden Energiebändern nicht festgehalten werden können, ist eine Aufspeicherung wiederum nur an Lockerstellen möglich, wofür in unserem Modell die von aktiven Teilchen unbesetzten Lockerstellen in Betracht kommen. Einlagerung von mehr als einem aktiven Teilchen soll eine Lockerstelle für die Phosphoreszenz ausscheiden lassen, nicht aber für die Aufspeicherung. Von einer Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen Erregung und Abklingung sei der Einfachheit halber abgesehen, da diese Vorgänge allein keine Entstehung eines Konzentrationsoptimums bewirken können.

Bei niedriger Fremdstoffkonzentration ist die Intensität des Nachleuchtens gering, die Dauer groß: Nur ein kleiner Bruchteil der Lockerstellen ist mit aktiven Teilchen besetzt, der Vorrat an abtrennbaren Elektronen ist gering. Dagegen sind die Möglichkeiten der Aufspeicherung sehr zahlreich, ein Elektron kann mehrmals nacheinander „aufgespeichert" werden und wird erst nach verhältnismäßig langer Zeit durch ein ionisiertes aktives Teilchen gebunden werden. Bei Steigerung der wirksamen Konzentration nimmt die Anzahl der abtrennbaren Elektronen zu, die Anzahl der Aufspeicherungsmöglichkeiten ab: die Leuchtintensität steigt, das Abklingen beschleunigt sich. Die maximale Lichtsumme der Phosphoreszenz ist bestimmt durch die Zahl aller abtrennbaren Elektronen, soweit für sie Lockerstellen zur Aufspeicherung vorhanden sind. Die bezüglich der maximalen Lichtsumme optimale *wirksame* Konzentration ist demnach spätestens erreicht, wenn die *Hälfte* der vorhandenen Lockerstellen mit je einem Fremdstoffteilchen besetzt ist. Bei weiterer Steigerung der wirksamen Konzentration wird zwar die Zahl der abtrennbaren Elektronen zunehmen, die der Aufspeicherungsmöglichkeiten dagegen vermindert werden, so daß die Lichtsumme wieder abnimmt. Die Dauer des Nachleuchtens fällt weiter monoton ab.

Es ist sicher, daß die Zahl der im Grundmaterial-Kristall vorhandenen Lockerstellen nur bei Eindiffusion der Fremdstoffteilchen erhalten bleibt, während bei allen übrigen Herstellungsarten der Phosphore durch Einbau zunehmender Fremdstoffmengen neue Lockerstellen geschaffen werden. Das beschriebene Modell kann leicht in diesem Sinne ergänzt werden. Die Vermehrung der Lockerstellen hat zur Folge, daß bei gleicher wirksamer Fremdstoffkonzentration mehr unbesetzte Lockerstellen als im ursprünglichen Modell vorhanden sind. Die hinsichtlich der maximalen Lichtsumme optimale wirksame Konzentration ist spätestens erreicht, wenn die Hälfte aller im *fertigen Phosphor* vorhandenen Lockerstellen je ein Fremdstoffteilchen enthält. Da die Zahl dieser Lockerstellen als größer vorausgesetzt ist als die Zahl der Lockerstellen des fremdstofffreien *Grundmaterial-Kristalls*, tritt das genannte Optimum erst bei etwas *höheren* wirksamen Konzentrationen ein, als auf Grund des ursprünglichen Modells zu schließen war

Herrn Prof. A. Smekal danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein reges Interesse, das er ihrer Durchführung entgegenbrachte.

*Halle* (Saale), Institut für theoretische Physik der Martin Luther-Universität, Oktober 1935.

# Untersuchung der Änderung des Wechselstromwiderstandes von Nickel im longitudinalen Magnetfelde.

Von **M. M. Sen Gupta, H. B. Mohanti** und **S. Sharan** in Cuttack (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. August 1935.)

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf den Widerstand von Nickel wurde mit einer Wechselstrombrücke untersucht. Es zeigte sich, daß die Erscheinung hier sich insofern vom Gleichstromwiderstand unterscheidet, als die Hysteresis geringer ist, als überhaupt kein remanenter Widerstand auftritt und als die Widerstandskurve in Abhängigkeit vom Magnetfeld eine andere Form hat. Die Ergebnisse erweisen eine enge Beziehung zwischen der Widerstandsänderung und der Magnetisierung der Substanz. Die mit Wechselstrom aufgenommene Widerstandskurve in Abhängigkeit vom Magnetfeld ist von vielen Unregelmäßigkeiten frei, die oft mit Gleichstrom gefunden werden, und man kann annehmen, daß die mit dieser Methode gefundenen Daten für das Verständnis dieser Widerstandsänderung von großem Wert sein werden.

*Einleitung.* Die Widerstandsänderung von Nickel im longitudinalen Magnetfeld ist unter Verwendung von Gleichstrom von verschiedenen Forschern[1]) untersucht worden. Im allgemeinen fand sich ein deutlicher Hysteresiseffekt und gewisse andere Anomalien. Soweit wir übersehen können, ist bisher der Effekt mit Wechselstrom zur Messung des Widerstandes nicht untersucht worden. Es ist bekannt, daß jede Störung, die die Molekularmagnete zeitweilig in Freiheit setzt oder die Festigkeit ihrer Orientierung *lockert* (wie der Durchgang von Wechselstrom durch die Substanz es bewirkt), den Vorgang der Magnetisierung verändert[2]). In den letzten Jahren haben Gerlach und seine Mitarbeiter[3]) gezeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem magnetischen Widerstandseffekt und der Magnetisierung einer ferromagnetischen Substanz besteht. Angesichts dieser Tatsache schien uns die Untersuchung der Änderung des Nickelwiderstandes im longitudinalen Magnetfeld unter Verwendung von Wechselstrom zur Widerstandsmessung wünschenswert.

*Versuchsanordnung.* Zur Erzeugung des Feldes wurde ein Elektromagnet benutzt, dessen rechteckige Polschuhe 4,5 cm Abstand hatten. Das Stück Nickeldraht von 0,51 mm Durchmesser und einem Gesamtwiderstand von 0,2706 Ohm war in parallelen Lagen auf ein dünnes Glimmerblatt

---

[1]) M. M. Sen Gupta u. M. S. Alam, Ind. Journ. Phys. **8**, 9, 1933; O. Stierstadt, Phys. Rev. (2) **37**, 1356, 1931. — [2]) C. Maurain, C. R. **138**, 751—754, 1904; S. Procopiu, Journ. de phys. et le Radium **1**, 365—372, 1930 und **5**, 199—206, 1934. — [3]) W. Gerlach, Proc. Phys. Soc. **42**, 418—424, 1930 und Phys. ZS. **33**, 953—957, 1932.

gebracht, das zwischen zwei Hartgummiplatten sicher befestigt war. Dieses wurde longitudinal im Magnetfeld an zwei Messingzuleitungen aufgehängt, die an einem Hartgummiträger befestigt waren, der seinerseits an den Polschuhen des Elektromagneten saß. Der Elektromagnet war wassergekühlt und befand sich in einem Luftthermostaten. An demselben Hartgummiträger war ein Beckmannsches Thermometer angebracht, mit dem sowohl die Temperatur der Substanz wie die des Thermostaten abgelesen werden konnte. Es zeigte sich, daß, wenn der Strom eine halbe Stunde lang durch die Substanz geflossen war, ein vollständig konstanter Temperaturzustand der Substanz erreicht werden konnte.

Zur Messung des Wechselstromwiderstandes der Substanz wurde die Wiensche Modifikation der Wheatstoneschen Brückenmethode benutzt. Als Verhältniszweige wurde ein Wagner-Wertheimscher Präzisions-Widerstandsverhältniskasten mit eliminierter Zeitkonstante verwendet. In den dritten Zweig war ein Widerstandskasten geringer Induktanz zusammen mit einer veränderlichen kleinen Selbstinduktion geschaltet. Im vierten Zweig der Brücke befand sich das Nickelstück, dessen Widerstandsänderung durch Regulierung eines veränderlichen induktionslosen kleinen Widerstandes kompensiert wurde, der sich im gleichen Zweig befand. Dieser variable Widerstand bestand aus einem dünnen Manganinstab, dessen eines Ende in frisch destilliertes Quecksilber tauchte, das in einem zylindrischen Gefäß von ziemlich großem Querschnitt enthalten war. Der Widerstand wurde dadurch verändert, daß der Stab nach oben gezogen oder tiefer ins Quecksilber gesenkt wurde, wobei die Höhe einer am Stabe befindlichen Marke mit einem Kathetometerfernrohr abgelesen wurde. Vorversuche zeigten, daß die Niveauänderung des Quecksilbers bei der Verschiebung des Stabes vernachlässigt werden konnte.

Bei derartigen Messungen ist die Wahl einer passenden Wechselstromquelle von beträchtlicher Wichtigkeit. Da der zu messende Widerstand sehr klein war, wurde eine speziell für diesen Zweck brauchbare Senderöhre entworfen. Die sie betreffenden Einzelheiten sind an anderer Stelle veröffentlicht worden[1]). Eine photographische Aufnahme der Wellenform des Stromes gibt Fig. 1. Man sieht, daß der Strom fast sinusförmig ist. Als Anzeigeinstrument diente bei unserer Messung ein Campbellsches Vibrationsgalvanometer mit geringem Widerstand. Die Stromfrequenz wurde absichtlich nicht höher als 100 Perioden pro Sekunde gewählt, um die Schweirigkeiten durch Streuinduktivitäten, Erdkapazität, Skineffekt usw.

[1]) M. M. Sen Gupta u. S. Sharan, Pat. Sc. Coll. Phil. Soc. Bull. 5. 1935.

im Brückenkreis so gering wie möglich zu machen. Das war auch insofern vorteilhaft, als die Empfindlichkeit des Galvanometers bei dieser Frequenz viel größer war als bei höheren.

Die Widerstandsänderung wurde folgendermaßen gemessen. Zuerst ließen wir das Feld einige Zyklen durchlaufen und senkten es schließlich auf Null; die Brücke wurde auf Stromlosigkeit eingestellt und die Stellung der Marke an dem den kompensierenden variablen kleinen Widerstand darstellenden Stabe mit dem Kathetometerfernrohr abgelesen. Dann wurde das Feld auf den gewünschten Wert gebracht, wodurch sich der Widerstand des Nickels änderte. Die Brücke wurde wiederum dadurch eingestellt, daß der variable kleine Widerstand nachjustiert wurde und die Stellung dieses Stabes wurde wieder wie zuvor abgelesen. Der Unterschied der auf diese Weise gefundenen beiden Ablesungen lieferte die Widerstandsänderung $\mathrm{d}R$ in Längeneinheiten des Stabes, der zuvor kalibriert worden war. Das Feld beschrieb dann allmählich einen vollständigen Kreis und wurde wieder auf Null gebracht. Hier wurde wiederum eine Ablesung der Marke auf dem kompensierenden Widerstandsstab vorgenommen. Es fand sich, daß diese dem Felde Null entsprechende Ablesung innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich der anfänglichen Ablesung für das Feld Null war.

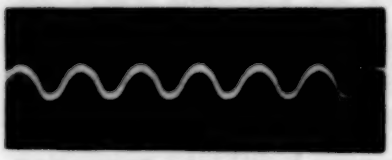


Fig. 1. Wellenform des benutzten Wechselstromes.

*Ergebnisse und Diskussion.* Fig. 2 zeigt einen vollständigen Zyklus der magnetischen Widerstandsänderung des Nickels zwischen 0 und 700 Gauß. Der das Nickel durchfließende Strom betrug etwa ein halbes Ampere und die Temperatur war $26^0\,\mathrm{C} \pm 0{,}02^0$. Der Widerstand wächst mit dem angelegten Felde und man erkennt, daß der ansteigende Teil der Kurve drei deutlich voneinander unterschiedene Teile, die mit I, II und III bezeichnet sind, aufweist; sie ähneln in ihren wesentlichen Zügen denen für die Magnetisierungskurve im allmählich ansteigenden Felde. Dies ist von Wichtigkeit angesichts der Untersuchung von Gerlach (l. c.) über die Beziehung zwischen dem Widerstand im Magnetfeld und der Magnetisierung einer ferromagnetischen Substanz. Er meint, daß die Widerstandsänderung mit der reversiblen Erscheinung der Richtungsänderung der magnetischen Achsen der Elementarmagnete gegen das Mahajansche molekulare Feld zusammenhängt, und daß der irreversible Vorgang, der darin besteht, daß die Stabilität der Ströme des magnetischen Flusses, die im unmagnetisierten Zustande vorhanden ist, aufgehoben wird, auf die Widerstandsänderung der Substanz keinen Einfluß hat. Da im Anfang des gewöhnlichen Magneti-

sierungsvorganges dieser letztere Prozeß überwiegt, so findet sich in der Gerlachschen mit Gleichstrom ausgeführten Arbeit, daß erst nach Einsetzen des reversiblen Vorganges Proportionalität zwischen Magnetisierungsintensität und Widerstandsänderung eintritt. In unserem Falle dient der Wechselstrom selbst zur Zerstörung dieser Stabilität der Ströme des magnetischen Flusses, da er ein kreisförmiges Wechselfeld in der Substanz

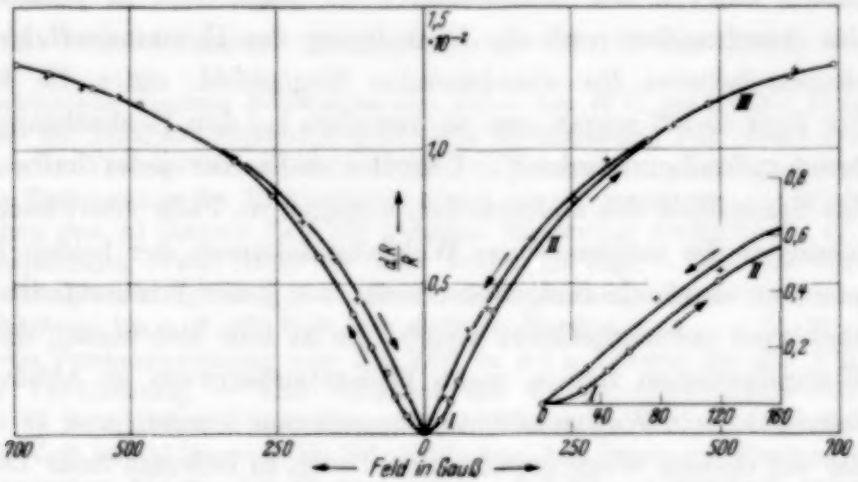



Fig. 2. $dR/R$ in Abhängigkeit von dem in Gauß gegebenen Felde.

erzeugt. Daher besteht hier der Vorgang der Magnetisierung hauptsächlich aus dem reversiblen Vorgang, wodurch erklärt wird, daß die Widerstandskurven im Magnetfeld der Magnetisierungskurve in einem breiteren Gebiet ähnlich sind, als bei den Gleichstromversuchen.

Wird das Feld von seinem größten Wert allmählich wieder vermindert, so kehrt die Kurve bis etwa 400 Gauß in sich selbst zurück, trennt sich dann von der ansteigenden Kurve, um schließlich an dem Punkte, der dem angelegten Felde Null entspricht, in sie zurückzukehren. Der Widerstand kehrt auf seinen ursprünglichen Wert zurück, zeigt also keinerlei Remanenz, obgleich sich zwischen 0 und 400 Gauß eine kleine aber deutliche Hysteresisschleife zeigt. Das Verschwinden der Remanenz ist einzigartig, da sich mit Gleichstrom kein derartiger Effekt gefunden hat, außer im Falle von elektrolytischem Eisen[1]) und bei Nickel[2]) bei hohen Temperaturen, aber in diesen Fällen fehlt dann auch die Hysteresisschleife vollständig.

Man sieht auch, daß die in Fig. 2 dargestellte Hysteresisschleife eine viel kleinere Fläche umschließt, als die für gewöhnlich mit Gleichstrom beobachteten. Die Erscheinung ähnelt der Verminderung[3]) der von der

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930. — [2]) W. Gerlach, ebenda **59**, 847, 1930 und Ann. d. Phys. **6**, 772, 1930. — [3]) M. M. Sen Gupta u. M. S. Alam, l. c.

magnetischen Hysteresisschleife eingeschlossenen Fläche, die durch das Anlegen von Wechselstrom verursacht wird. Die Ursache scheint in beiden Fällen die gleiche zu sein, daß nämlich der Magnetisierungsvorgang im ganzen Gebiet immer mehr reversibel wird, wie wir weiter oben erklärten. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieser Frage beschäftigt.

Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß die mit Wechselstrom aufgenommenen Kurven des Widerstandes im Magnetfeld in keinem Falle weder das Abschneiden noch die Umkehrung des Hysteresiseffektes (daß die Widerstandskurve für abnehmendes Magnetfeld unter die für ansteigendes Feld sinkt) zeigen, wie sie zuweilen bei den Beobachtungen mit Gleichstrom gefunden wurden[1]). Überdies stellt hier jeder halbe Zyklus genau das Spiegelbild des anderen dar, wogegen im Falle von Gleichstromuntersuchungen die magnetischen Widerstandskurven der beiden Hälften im allgemeinen ungleich sind, wenn nicht vor jeder Widerstandsmessung der Probekörper entmagnetisiert wird[2]). Es ist sehr bedeutsam, daß diese vielen Komplikationen fehlen, wenn Widerstandskurven in Abhängigkeit vom Magnetfeld mit Wechselstrom aufgenommen werden, und es scheint, als ob die auf diesem Wege gewonnenen Daten in Zukunft mehr Licht auf die sehr ungeklärte Erscheinung der magnetischen Widerstandsänderung von Ferromagnetika zu werfen vermögen.

In dem Augenblick, in dem wir die Arbeit in Druck geben, finden wir eine kurze Mitteilung von Harrison, Turney und Rowe in Nature vom 8. Juni 1935 über die elektrischen Eigenschaften von Drähten hoher Permeabilität. Bemerkenswerterweise haben sie ebenfalls beträchtliche Unterschiede im Wechselstrom- und Gleichstromwiderstand von Drähten der Nickel-Eisenlegierungen mit hoher Permeabilität gefunden.

---

[1]) O. Stierstadt, Phys. Rev. (2) **37**. 1356. 1931. — [2]) C. Maurain, l. c.; S. Procopiu, l. c.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

# Die Funkenspannung der elektrolytischen Ventilwirkung.

Von **Werner Bär** in Dresden.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Oktober 1935.)

**Als Elektrolyte dienten Schwefelsäure, reine bei 0° C gesättigte Boraxlösung und eine bei Zimmertemperatur gesättigte Boraxlösung mit etwas Zusatz von Borsäure. — Von der Stromdichte ist die Funkenspannung völlig unabhängig. — Mit der Temperatur des Elektrolyten steigt sie ein wenig an. — Wird vor den Versuchen das Al längere Zeit bei geringer Spannung vorformiert, so liegt die Funkenspannung etwas höher als ohne Vorformierung. — Mit der Verdünnung des Elektrolyten steigt in $H_2SO_4$ die Funkenspannung von 40 Volt in absoluter Schwefelsäure bis auf 250 Volt bei größter Verdünnung. — In Boraxlösung steigt die Funkenspannung von 185 Volt in 0,1 n Lösung bis auf 270 Volt bei größter Verdünnung. — Ein Vergleich der Funkenspannungen von Ta, Al, Sb, Bi, W im gleichen Elektrolyten ergab Werte, die zwischen 83 Volt bei Sb und 259 Volt bei Al liegen. Die Schichtdicken, bei denen die Funken einsetzen, liegen zwischen 154 mμ bei Ta und 500 mμ bei Bi. — Hiernach unterscheidet sich die Funkenspannung grundsätzlich von der Maximalspannung, die, so lange keine Störungen vorliegen, vom Ventilmetall unabhängig ist.**

Zwei der wichtigsten Merkmale der Formierungskurven elektrolytischer Ventilmetalle sind:

1. die *Funkenspannung*,
2. die *Maximalspannung*.

Dabei ist erstere, die Funkenspannung, gekennzeichnet durch einen Knick, der bei einer bestimmten Spannung in der bis dahin geradlinig verlaufenden Formierungskurve auftritt, und durch bei dieser Spannung einsetzende Funken und Spannungsschwankungen. Bei weiterer Formierung folgt gewöhnlich ein scharf ausgeprägter zweiter Knick, oft auch mehrere Knicke; von diesen leitet der jeweils letzte Knick eine asymptotische Annäherung der Formierungskurve an eine maximale Spannung ein, die sich selbst im Laufe von Stunden nur noch wenig ändert. Die Spannung bei dem letzten Knick oder, wenn im Falle stetig gekrümmter Formierungskurve ein solcher fehlt, der Grenzwert der Formierungsspannung heißt Maximalspannung. Mit dem Eintritt der Maximalspannung ändert sich der Charakter der Funken. Sie erzeugen ein knirschendes Geräusch, neigen dazu, saugend längere Zeit an einer Stelle zu haften und zeigen die Spektrallinien der Bestandteile des Elektrolyten.

In verschiedenen Arbeiten ist die Maximalspannung in Abhängigkeit von den verschiedenen Variablen untersucht worden, insbesondere von der Art und Konzentration des Elektrolyten[1]). Dabei zeigte sich die Maximalspannung als unabhängig von der Stromdichte und der Temperatur der Formierung. Andererseits ergab sich aber eine starke Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Elektrolyten und vom Ventilmetall. Insbesondere steigt die Maximalspannung in bisher nicht zu erklärender Weise in fast allen Fällen logarithmisch mit der Verdünnung des Elektrolyten an. Bei den Maximalspannungen der verschiedenen Metalle ergab sich eine der elektrochemischen Spannungsreihe ähnliche Reihenfolge. Der Einfluß der Verschiedenheit der Maximalspannung bei Al, Ta, Sb und Bi wurde durch eine teilweise Löslichkeit der Metalloxyde in den untersuchten Elektrolyten erklärt. Die Auflösung der Oxydschicht, wahrscheinlich besonders infolge der zersetzenden Wirkung der Maximalspannungsfunken, zeigte sich oft in trüben, flaumförmigen Abscheidungen (vgl. Formierungen, S. 275). Je geringer die Löslichkeit der betreffenden Oxyde gemacht wird, um so mehr nähern sich die „scheinbaren" Maximalspannungen dieser vier Metalle einer für alle nahezu gleichen „wahren" Maximalspannung. Ta zeigt stets die wahre Maximalspannung, da es in fast allen Elektrolyten hochgradig unlöslich ist.

Diese Unlöslichkeit des Ta war auch der Grund seiner Verwendung in den vorliegenden Untersuchungen. Ihr Hauptziel ist es, die im Gegensatz zur Maximalspannung bisher kaum untersuchten Erscheinungen der Funkenspannung in Abhängigkeit von den maßgebenden Versuchsgrößen zu untersuchen.

*1. Versuchsanordnung.* Fig. 1 gibt die benutzte Schaltung.

*2. Das Verfahren der Ermittlung der Funkenspannung.* Bei Versuchen, die Funkenspannung aus dem Auftreten von knackenden Geräuschen eines an den Stromkreis angekoppelten Telephons zu ermitteln, zeigte sich, daß der erste Knack im Telephon keineswegs bei dem Knick I der Formierungskurve einsetzte. Bereits bei Spannungen, die halb so groß waren, wie die aus dem Kurvenknick ermittelten Funkenspannungen, waren im Telephon Knacke hörbar. Diese anfänglich sehr leisen Knacke nahmen an Frequenz und Lautstärke ganz allmählich zu, bis dann kurz vor dem Funkenspannungsknick (etwa 5 Volt bis 10 Volt früher) aus den einzelnen Knacken heraus ein ziemlich plötzliches Rauschen einsetzte. Die oft aus der Oxydschichtoberfläche herausschießenden feinen Gasstrahlen waren im Telephon als kurzes kräftiges Zischen hörbar. In vielen Fällen

[1]) A. Günther Schulze, Ann. d. Phys. (4), **34**, 657, 1911.

gingen die einzelnen Knacke auch ganz allmählich in gleichmäßiges Rauschen über. Nach der Funkenspannung wurden die Funken immer lautstärker. Dieses starke Rauschen löste sich dann nach der Maximalspannung zu wieder in Einzelknacke sehr bedeutender Lautstärke auf. Mit dem Auge sieht man auch schon äußerlich, daß die Maximalspannungsfunken weniger zahlreich, dafür aber beträchtlich größer und stärker sind. Es liegt die Vermutung nahe, daß die ersten lautschwachen Knacke in Entladungen bestehen, die auf Unsauberkeiten im Ventilmetall zurückzuführen sind, und daß das Einsetzen des plötzlichen starken Rauschens die Funkenspannung anzeigt. Da aber — wie gesagt — dieses Rauschen oft auch ganz

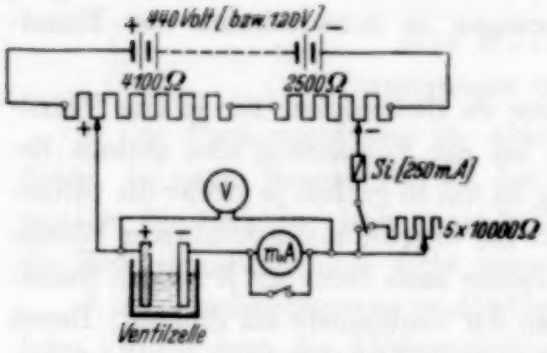



Fig. 1. Versuchsanordnung.

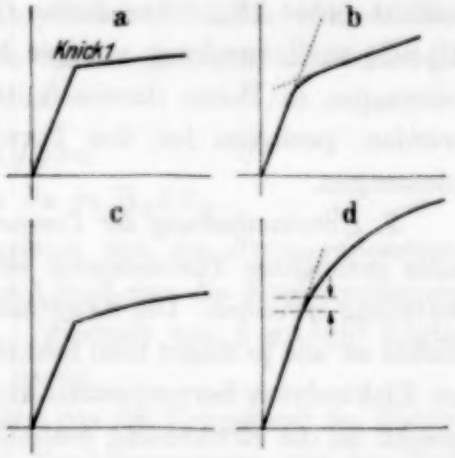



Fig. 2. Formierungsknicke.

kontinuierlich wachsend auftrat, rechtfertigte die neue Telephonmethode die in sie zur quantitativen Bestimmung der Funkenspannung gesetzten Erwartungen nicht. Im allgemeinen ist das Abhören der Formierung mit dem Telephon nur eine gewisse Kontrolle für den Formierungsverlauf und etwaige Unregelmäßigkeiten. Zur experimentellen Auswertung der Formierungen wurde daher die bisherige graphische Bestimmung der Funkenspannung aus dem ersten Knick der Formierungskurve benutzt.

Die Formierung wurde so vorgenommen, daß die Formierungsstromdichte konstant blieb. Die Zellenspannung stieg meist genau proportional zur Zeit an. Von einer gewissen Spannung ab stieg sie nach einem scharfen Knick in der geradlinigen Formierungskurve mit geringerer Geschwindigkeit weiter. Kurz nach der Funkenspannung (Knick 1) setzen aus der Oxydschicht Funken ein: „Funkenspannung". Der Funkenspannungsknick ist nun verschieden stark ausgeprägt. Von der Schärfe dieses Knickes hängt also zum Teil die Genauigkeit der Bestimmung der Funkenspannung ab. Die folgenden vier gezeichneten Kurventypen (Fig. 2a bis d) lassen

die Art der graphischen Ermittelung der Funkenspannung in den vier vorkommenden Fällen erkennen.

Die ersten drei Fälle geben ohne weiteres genaue Knickpunkte. Fig. 2d zeigt einen etwas schleifenden Kurvenpunkt, dessen Bestimmung in gewissem Grade subjektiver Beurteilung unterliegt. Aber selbst in diesem Falle erhält man keine großen Abweichungen der Einzelmeßwerte vom Mittelwert. Die größten Abweichungen eines Einzelwertes vom Mittel traten bei den Formierungen von Ta in Borax auf (8%). Die Messungen in $H_2SO_4$ waren verhältnismäßig viel genauer und ergaben maximale Abweichungen von dem Mittelwerte von nur 3%, lagen jedoch im Durchschnitt unter 2%. Aus diesen Gründen waren bei den Formierungen in $H_2SO_4$ auch durchweg weniger Messungen nötig. Während bei den Formierungen in Borax durchschnittlich acht bis zehn Messungen gemacht wurden, genügten bei den Formierungen in Schwefelsäure vier Einzelmessungen.

*3. Konstanthaltung der Temperatur im Elektrolyten.* Ein in eine Ventilzelle getauchtes Thermometer läßt bei der Formierung eine geringe Erwärmung erkennen. Die Erwärmung ist um so größer, je größer die Stromdichte ist und je länger man formiert. Sie wird durch die Joulesche Wärme im Elektrolyten hervorgerufen und später auch durch die Funken. Naturgemäß ist die Erwärmung deshalb an der Ventilanode am größten. Durch verschiedene Erwärmung hervorgerufene Konzentrationsunterschiede können gegebenenfalls Einfluß auf die Funkenspannung haben. Außerdem ist die Funkenspannung — wie später folgende Messungen zeigen — temperaturabhängig. Diese Einflüsse durch ungleichmäßige Temperaturen im Elektrolyten wurden durch einen motorgetriebenen Spiralrührer beseitigt. Der Einfluß des Rührens ist gut ersichtlich, wenn man oberhalb der Funkenspannung nach vorhergegangener Formierung ohne Rühren nunmehr plötzlich die Durchrührung des Elektrolyten erfolgen läßt. Dann zeigen sich in der Formierung Spannungsschwankungen, die sich allerdings sofort wieder ausgleichen.

Bei den Formierungen bei Eistemperatur wurde die Zelle in einem großen Behälter in Eis gepackt.

*4. Anordnung der Elektroden.* Als Kathode diente ein Platinblech. Die Ventilanoden wurden an der Eintauchstelle gegen Kapillarwirkungen des Elektrolyten und damit gegen Formierungsstörungen geschützt. Die Stäbe wurden an der Eintauchstelle entweder mit einem straff sitzenden Gummiring überzogen oder — $H_2SO_4$ greift Gummi an! — auf eine Spannung vorformiert, die wesentlich höher lag, als die zu messende

Funkenspannung. In gleicher Weise wurden die Al-Bleche vorformiert. Sie waren in der von Güntherschulze und Betz[1]) angegebenen Form geschnitten (schmale vorformierte Eintauchstelle).

Bei nicht allzu großen Verdünnungen spielten Elektrodenabstand und Spannungsabfall im Elektrolyten keine wesentliche Rolle. Der Spannungsabfall ist jedoch in jedem Falle abzuziehen. Er konnte in der Regel mit hinreichender Genauigkeit bei Einschalten des Formierungsstromes abgelesen werden. Nur bei großen Verdünnungen wurde wegen des großen Spannungsabfalles im Elektrolyten mit der Kathode möglichst nahe an die Ventilanode herangegangen. Die Platinkathode erhielt dabei die Form eines um die Anode konzentrischen Halbzylinders. Bei den kleinen Entfernungen mußte demzufolge acht gegeben werden, daß sich die Elektroden nirgends berühren konnten.

## *Die Messungen.*

### *A. Formierungen von* Ta *in* $H_2SO_4$.

*1. Die Funkenspannung in Abhängigkeit von der Formierungsstromdichte.* In einem Bereich von 0,1 bis 5 mA/cm² war die Funkenspannung von der Stromdichte völlig unabhängig. Oberhalb von 5 mA/cm² folgten die Meßinstrumente nicht mehr schnell genug.

*2. Die Funkenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur des Elektrolyten.* Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Funkenspannung von der Tem-

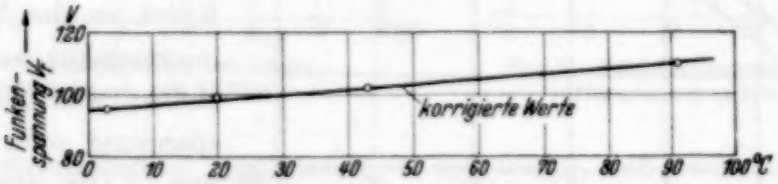



Fig. 3. Die Funkenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur.

peratur des Elektrolyten. Hiernach steigt die Funkenspannung linear mit der Temperatur an. Die Übereinstimmung der einzelnen Meßwerte war selbst bei den hohen Temperaturen bemerkenswert.

*3. Die Funkenspannung in Abhängigkeit von der Vorformierung.* Die beiden Versuchsveränderlichen waren:

a) die Höhe der Vorformierungsspannung,

b) die Dauer der Vorformierung bei gegebener Spannung.

An der gewählten Formierungsspannung blieb die Zelle verschieden lange Versuchszeiten liegen. Der Strom nahm dabei außerordentlich schnell auf geringe Werte ab.

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

Mit den so vorformierten Schichten wurde dann die Zellenspannung unter Konstanthaltung der Stromdichte weiter gesteigert. Nach anfänglicher Formierungsverzögerung („Altern" der Schichten) nahm die Formierungskurve dann den gewohnten geradlinigen Verlauf bis zur Funkenspannung. Kontrollversuche zeigten, daß die Funkenspannung von der Stromdichte der Weiterformierung nicht abhängig ist (analog den Stromdichtemessungen!). Gleichwohl wurde zur Weiterformierung die nur geringe Stromdichte von 0,2 mA/cm² gewählt, um auch bei 70 Volt Vorformierungsspannung noch genügend Werte zur Bestimmung des Funkenspannungsknickes zu erhalten. Bei Formierungsspannungen von über 70 Volt ließ sich bei Dauerformierungen später kein Knick in der Weiterformierungskurve mehr feststellen, weil die Funkenspannung sofort erreicht war. Der Strommesser fing dann sofort beim Weiterformieren an zu zucken. Im Augenblick der Steigerung des Reststromes auf die Stromdichte der Weiterformierung ist im Telephon ein schlagartiges Rauschen hörbar, das aber sofort wieder abklingt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die zur Weiterformierung nötige Beseitigung der in der Schicht bestehenden Raumladung oder Polarisation.

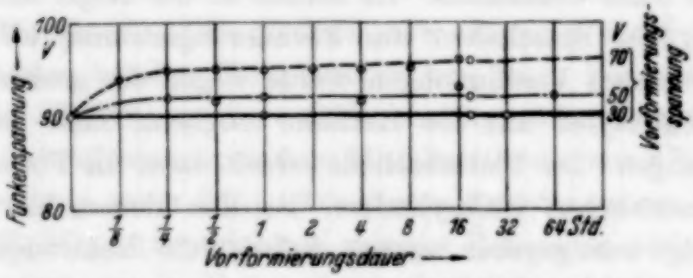



Fig. 4. Die Funkenspannung in Abhängigkeit von der Vorformierung. (Vorformierungsspannung und Dauer der Vorformierung).

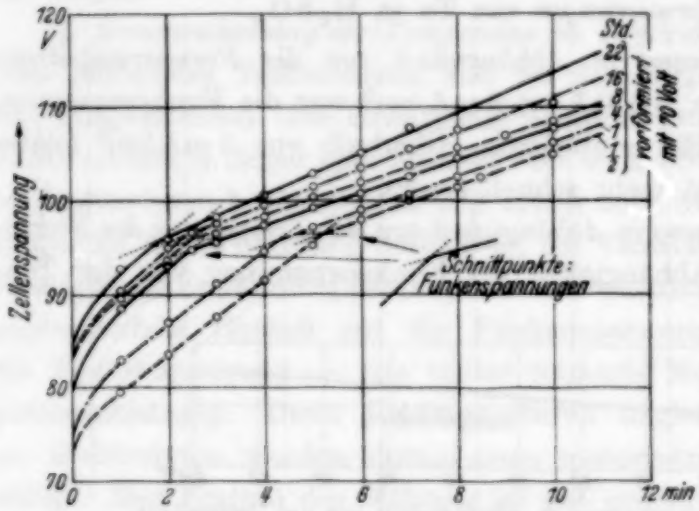



Fig. 5. Funkenspannung bei Dauervorformierung mit 70 Volt.

Wie die Versuche (Fig. 4 und 5) zeigen, hängt die Funkenspannung nur bei höheren Vorformierungsspannungen von der Vorformierung ab. Die Gründe sind wahrscheinlich in dem verschieden schnellen Abklingen des Stromes bei den verschieden konstanten Zellenspannungen zu suchen. Die frische Oxydschicht kann sich vermutlich bei höherer Spannung während

der Dauerformierung besser verfestigen, als bei kleinerer Spannung. So erhöht die Dauerformierung mit 70 Volt die Funkenspannung von 90 Volt auf 96 Volt, bei 50 Volt nur auf 92 Volt. Bei einer Vorformierungsspannung von 30 Volt treten überhaupt keine Erhöhungen der Funkenspannung mehr ein.

Man sieht ferner, daß sich die für die Funkenspannungsänderung maßgebliche Verfestigung der Schicht nur innerhalb der ersten Viertelstunde spannungssteigernd auswirkt. Dann ist praktisch der restliche Strom für die Schichtverfestigung nicht mehr so bedeutend, daß noch eine weitere Erhöhung der Funkenspannung erfolgt. Wegen der zeitraubenden Dauer der Versuche konnten die Werte der Funkenspannung nur einer zweifachen Versuchsreihe entnommen werden. Tabelle 1 und Fig. 4 zeigen die Ergebnisse.

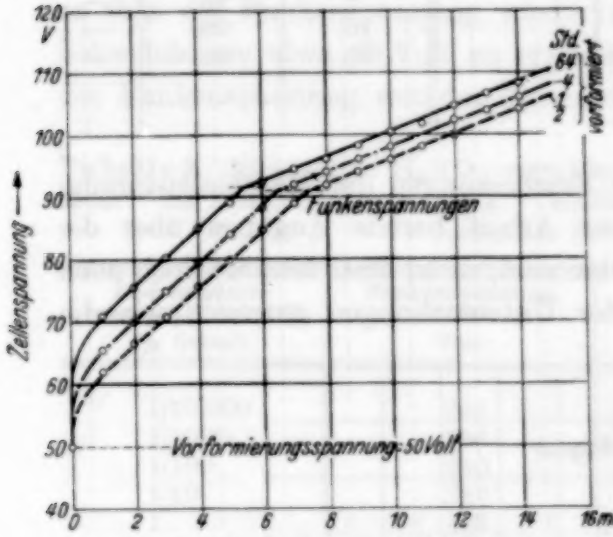



Fig. 6. Funkenspannung bei Dauervorformierungen mit 50 Volt.

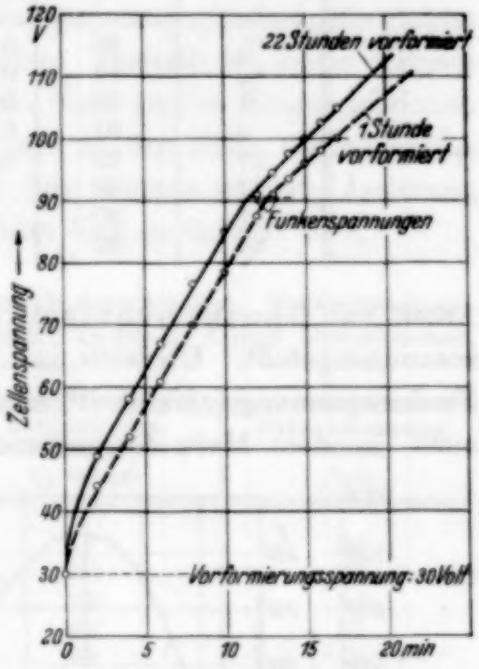



Fig. 7. Funkenspannung bei Dauervorformierungen mit 30 Volt.

Die Formierungskurven decken sich bei gemeinsamer Aufzeichnung zum Teil. Zur Wiedergabe sind nur einige herausgegriffen (Fig. 5, 6 und 7).

Die Funkenspannung der normalen Formierung in 16%iger $H_2SO_4$ ist 90 Volt (Konzentrationskurve Fig. 8).

*4. Die Funkenspannung und die Konzentration des Elektrolyten.* Eine der merkwürdigsten und am schwierigsten zu erklärenden Erscheinungen der elektrolytischen Ventilwirkung ist der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf Funken- und Maximalspannung. In einer umfassenden

Tabelle 1. Elektrolyt: 16%ige $H_2SO_4$. Temperatur: Zimmertemperatur, 20° C. Ventilmetall: Ta-Stab von 4 mm Durchmesser, 9 cm² formierte Fläche. Weiterformierung: $j = 0{,}2$ mA/cm².

| Vorformierungsspannung Volt | Formierungsdauer Stunden | Funkenspannung, Mittel Volt | Reststrom mA | Vorformierungsspannung Volt | Formierungsdauer Stunden | Funkenspannung, Mittel Volt | Reststrom mA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 1 | 90 | 0,06 | 70 | 1/8 | 94 | 0,08 |
| | 22 | 90 | 0,03 | | 1/4 | 95 | 0,05 |
| | | | | | 1/2 | 95 | 0,03 |
| 50 | 1/4 | 92 | 0,08 | | 1 | 95 | 0,02 |
| | 1/2 | 91 | 0,04 | | 2 | 95 | 0,02 |
| | 1 | 92 | 0,03 | | 4 | 95 | — |
| | 4 | 91 | 0,02 | | 8 | 95 | — |
| | 16 | 93 | 0,02 | | 16 | 96 | — |
| | 22 | 92 | — | | 22 | 96 | — |
| | 32 | 90 | — | | | | |
| | 64 | 92 | — | | | | |

Arbeit hat Güntherschulze[1]) die Erscheinungen der Maximalspannung zusammengefaßt. Obgleich in dieser Arbeit bereits Angaben über die Funkenspannung („Knick I") enthalten sind, so ist diese letztere doch noch nicht in dem Maße Gegenstand der Untersuchungen gewesen, wie die

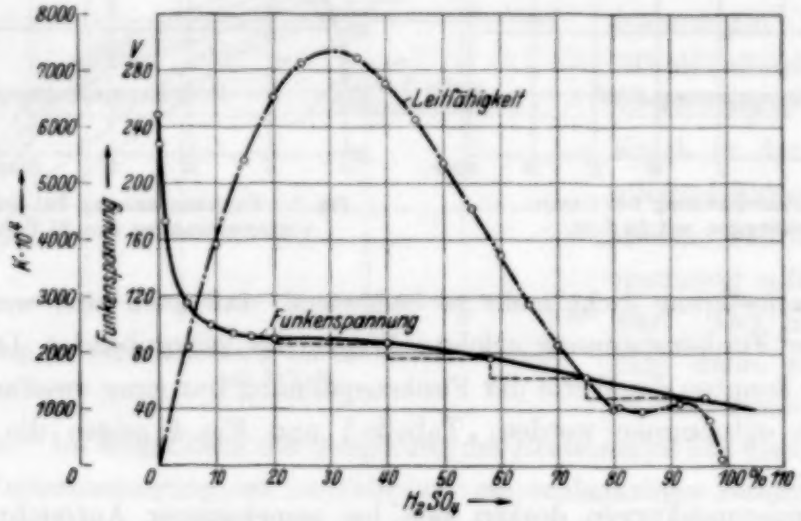



Fig. 8. Funkenspannung des Ta in Abhängigkeit von der %igen Konzentration der $H_2SO_4$. Ta-Stab, Durchmesser = 4 mm. Formierte Fläche = 9 cm². Temperatur: 20° C. $j = 1$ mA/cm².

Maximalspannung. Die Maximalspannung steigt logarithmisch mit der Verdünnung des Elektrolyten. Ganz ähnlich verhält sich die Funkenspannung. Bisher ist dieser starke Einfluß der Konzentration noch völlig ungeklärt.

[1]) A. Günther Schulze, Ann. d. Phys. (4), **34**, 657, 1911.

Zur Leitfähigkeit lassen Messungen und Kurven (Fig. 8) der Funkenspannung keinerlei Beziehung erkennen. Als einziges Merkmal erfährt die Funkenspannung bei logarithmischer Abhängigkeit von der Konzentration gerade an der Stelle eine Unterbrechung in ihrem Anstieg, die genau unter dem Leitfähigkeitsmaximum der $H_2SO_4$ liegt.

Wie Tabelle 2 und Fig. 8 zeigen, nähert sich bei größten Verdünnungen die Funkenspannung des Ta in Schwefelsäure einem Grenzwert von etwa 250 Volt. Zwischen 15 und 40% ist die Funkenspannung nahezu die gleiche und fast unabhängig von der Konzentration. Deshalb ist dieser Bereich für anderweitige Messungen am günstigsten. Nach großen Konzentrationen zu fällt die Funkenspannung wieder ab, um in der Nähe der absoluten Schwefelsäure etwa 40 Volt zu erreichen. Die weitaus stärkste Änderung der Funkenspannung mit der Konzentration liegt unterhalb 10%.

Tabelle 2. Elektrolyt: $H_2SO_4$ verschiedener Konzentration. Versuchstemperatur: Zimmertemperatur, 20° C. Ventilmetall: Ta-Stab, 4 mm Durchmesser, formierte Fläche 9 cm².

| Konzentration (aus Leitfähigkeit!) % Gehalt | Funkenspannung, Mittel Volt | Konzentration (aus Leitfähigkeit!) % Gehalt | Funkenspannung, Mittel Volt |
|---|---|---|---|
| 1/10 000 | 242 | 13 | 94 |
| 1/1000 | 256 | 16 | 90 |
| 1/100 | 240 | 20 | 90 |
| 1/10 | 228 | 40 | 87 |
| 1 | 173 | 58 | 76 |
| 5 | 114 | 75 | 62 |
| 9 | 99 | 96 | 48 |
| 11 | 96 | | |

Die genaue Konzentration der verdünnten Lösungen wurde aus der Leitfähigkeit ermittelt. Der Mittelwert der Funkenspannungen wurde in der Regel aus drei bis vier Einzelmessungen bestimmt. Nur bei den hohen Verdünnungen und hohen Funkenspannungen zeigten sich größere Abweichungen von Mittelwert, ohne aber auch hier 4% zu überschreiten.

Bei manchen Formierungen (besonders bei hohen Konzentrationen) bildeten sich rosafarbene Flecken auf der Oxydschicht, oder auch aus der Schicht herausgewachsene harte weiße Spitzen.

Die Funken wurden bei großer Verdünnung sehr klein und waren demgemäß im Telephon nur sehr schwach. Hier wirkt der hohe Widerstand des Elektrolyten außerordentlich schwächend auf die Funkenströme.

Die Formierungen wurden durchweg mit 1 mA/cm² ausgeführt.

### *B. Formierungen von* Ta *in Boraxlösung.*

*Die Funkenspannung des* Ta *in Borax in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten.* Als zweiter Elektrolyt wurde noch Boraxlösung untersucht, die etwas unter 0° C gesättigt war und stets etwas oberhalb von 0° C benutzt wurde. Sie war annähernd 0,1 normal. In dieser Lösung und in 10-, 100-, 1000- und 10000facher Verdünnung wurde die Funkenspannung aus dem Kurvenknick festgestellt. Das die Funkenspannung einleitende Rauschen war einige Volt vor Knick I verhältnismäßig scharf ausgeprägt.

Bei diesen Formierungen machte sich der Einfluß des Rührens besonders gut bemerkbar, indem z. B. abwechselndes Rühren und Nichtrühren zu Schwankungen in der Formierungskurve führt. Auch gegen Verunreinigung ist reiner Borax sehr empfindlich. So hatte ein winziges Stück Eis den

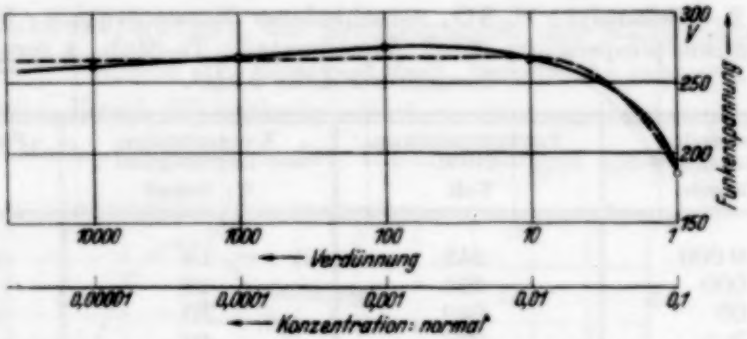



Fig. 9. Die Funkenspannung des Ta in bei etwa 0° gesättigter Boraxlösung.

Elektrolyten für die Formierung so verunreinigt, daß die Formierungskurve absank und keine regelmäßige Formierung erfolgte. Da besonders bei den größeren Konzentrationen die Einzelmessungen nicht unbeträchtlich voneinander abwichen, wurden durchschnittlich mindestens sechs bis acht Formierungen ausgeführt. Daher sind in diesem Falle auch die Einzelfehler angegeben. Die größte Abweichung einer Einzelmessung vom Mittelwert betrug 8%. Auch bei den Formierungen von Ta in Boraxlösung traten die bereits bei der Schwefelsäure erwähnten harten weißen Spitzen auf der Oberfläche der Oxydschicht auf. Sie wirkten zerstörend auf die Stäbe und fraßen in die Oberfläche kleine Löcher ein.

Wie bei der Schwefelsäure nähert sich auch die Funkenspannung in verdünnten Boraxlösungen gemäß Tabelle 3 und Fig. 9 einem maximalen Grenzwert. (Sie scheint sogar zum Schluß wieder leicht abzusinken, doch kann letzteres vielleicht in unterschiedlichen Konzentrationen um die Anode liegen, wie der große Einfluß des Rührens vermuten läßt.)

Ein Vergleich der Funkenspannung des Ta in annähernd 0,1 n Lösungen von Borax und $H_2SO_4$ läßt erkennen, daß sie für beide Elektrolyten etwa gleich ist:

Borax 0,1 n: $V_{fu} = 185$ Volt,
$H_2SO_4$ 0,1 n: $V_{fu} =$ um 200 Volt.

Die Grenzwerte in höchsten Verdünnungen sind 250 Volt für $H_2SO_4$ und 265 Volt in Borax für die Funkenspannung, also auch annähernd gleich.

Tabelle 3. Elektrolyt: Boraxlösung, rein, unter 0° C gesättigt. Temperatur: Eistemperatur. Stromdichte: 1 mA/cm². Ventilmetall: Ta-Stab, an der Eintauchstelle mit straff sitzendem Gummiring überzogen.

| Ausgangskonzentration | Verdünnung $x$-fach | Funkenspannung, Mittel Volt | Mittlere Abweichungen vom Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 0,1 normal | 1 | 185 | ± 3 % |
| | 10 | 267 | ± 1,5 % |
| | 100 | 275 | ± 3 % |
| | 1000 | 269 | ± 5 % |
| | 10000 | 262 | ± 3 % |

Es ist anzunehmen, daß der tatsächliche Verlauf der Funkenspannung bei höchsten Verdünnungen der gestrichelten Kurve entspricht (wie bei der Schwefelsäure!). Das Absinken der gemessenen Kurve kann vielleicht in bei hohen Verdünnungen an der Ventilanode auftretenden unübersichtlichen Konzentrationsverhältnissen liegen.

### *C. Vergleichende Messungen der Funken- und Maximalspannung an* Al, Ta, Sb, Bi, W.

Ta, Sb, Bi, W wurden in Form von Stäben untersucht. Für die Formierungen von Al wurde Hochglanz-Al-Folie benutzt. Elektrolyt war bei Zimmertemperatur gesättigte Boraxlösung mit etwas Borsäurezusatz. Die Stäbe waren an der Eintauchstelle mit straff sitzenden Gummiringen überzogen. Die bei Al-Blechen künstlich klein gemachte Eintauchstelle war vorformiert.

Bis zur Funkenspannung ließ sich äußerlich keine trübe Abscheidung im Elektrolyten erkennen. Erst in der Nähe der Maximalspannung zeigten sich bei Sb und Bi (weniger stark auch bei Al) flaumförmige Abscheidungen im Elektrolyten. Die Messungen wurden bei Ta, Al, Sb mit einer Stromdichte von $j = 2$ mA/cm² ausgeführt. Bei größerer Stromdichte wurden die flockenförmigen Abscheidungen zu stark.

Bei Bi waren die Funken selbst bei der Maximalspannung kaum zu sehen. Aus der gelblich trüben Oxydschicht schossen dauernd feine Dampfspritzer heraus. Daß die Schicht durch die Maximalspannungsfunken stark angegriffen wurde, zeigten feine Risse in der spröden Oxydschicht. Die Schwankungen von Strom und Spannung bei den Funkenentladungen waren verhältnismäßig stark.

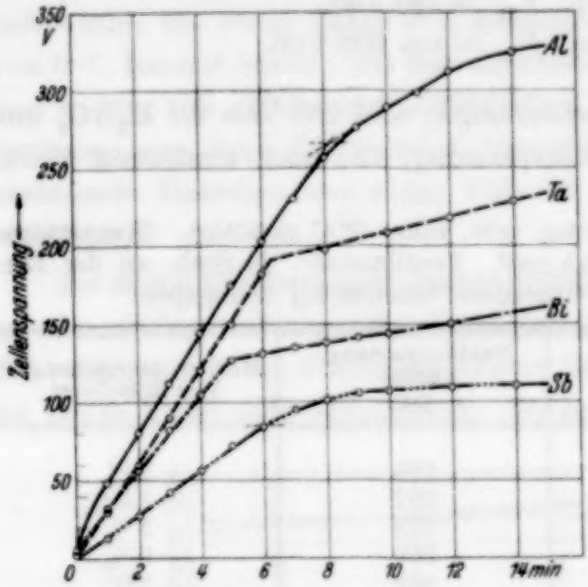



Fig. 10. Die Funkenspannung von Ta, Al, Bi, Sb in Boraxlösung.

Bei Sb waren die Funken im Telephon nur sehr lautschwach. Von 120 Volt ab zerfällt die Schicht wieder. Dabei überzog sich die Pt-Kathode mit einer schwarzen Schicht. Im Tageslicht waren keine Funken zu sehen. — Ta und Al zeigten bei der Maximalspannung große fackelähnliche Funken.

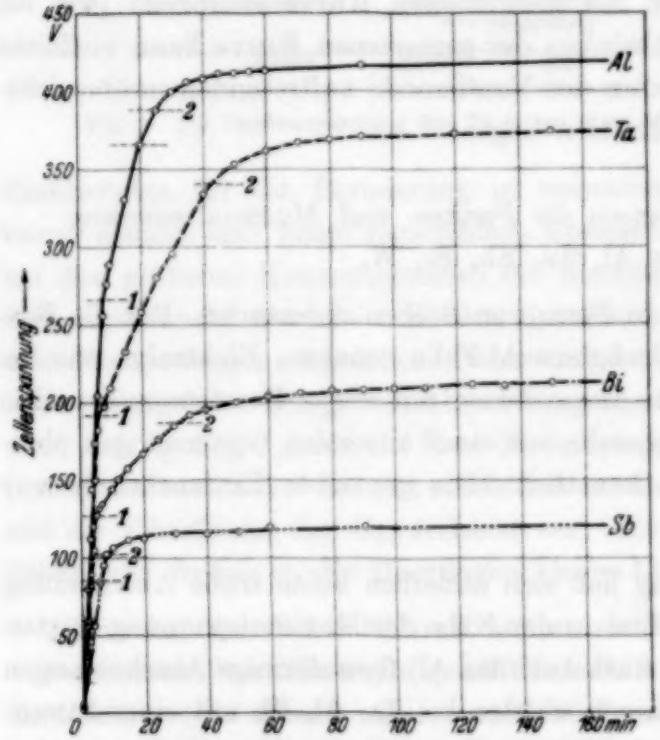



Fig. 11. Formierungskurven, Funkenspannung, Maximalspannung von Ta, Al, Bi, Sb, W.

*Wolfram*: Eine Formierung von W in Borax gelang nicht. Der W-Stab überzog sich sofort mit einer dünnen trüben Schicht, die durch kräftiges Reiben wieder zu entfernen war und klebrig wirkte. Zur Kontrolle, daß nicht etwa Unsauberkeiten des Stabes formierungsstörend waren, wurde W in mittelkonzentrierter $HNO_3$ formiert. Diese Formierung ging vollkommen einwandfrei vor sich.

Tabelle 4. Elektrolyt: Borax mit etwas Borsäurezusatz. Temperatur: Zimmertemperatur, 20° C. Stromdichte: $j = 2\,\mathrm{mA/cm^2}$. Ventilmetalle: Ta-Stab, 4 mm Durchmesser; Bi-Stab, 6,5 mm Durchmesser; Sb-Stab, 6 mm Durchmesser; Hochglanz-Al-Folie, formierte Fläche von 10 $\mathrm{cm^2}$.

| Ventilmetall | Funkenspannung, Knick I<br>Volt | Schichtdicke $\delta$ bei der Funkenspannung<br>mμ | (z. T. scheinbare) Maximalspannung, Knick II<br>Volt | (z. T. scheinbare) Maximalspannung nach |
|---|---|---|---|---|
| Ta | 188 | 154 | 341 | 150 Min.: 375 Volt |
| Bi | 119 | 500 | 102 | 150 „ 212 „ |
| Sb | 83 | 170 | 102 | 90 „ 120 „ |
| Al | 259 | 264 | 390 | 90 „ 420 „ |

Die niedrigste Funken- und Maximalspannung zeigte Sb, die höchste Al, andererseits die geringste Schichtdicke bei der Funkenspannung Ta, die größte Bi.

Infolge der aufgetretenen Löslichkeiten und Abscheidungen sind die Werte der Maximalspannungen nur „scheinbare" Maximalspannungen.

Tabelle 4 und Fig. 10 und 11 zeigen die Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze möchte ich auch an dieser Stelle für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge bestens danken.

# Reißverfestigung an Glasstäben.

Von **Martin Eichler** in Halle (Saale).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. November 1935).

Durch Zugversuche an Glasstäben wird gezeigt, daß Herabsetzung der Belastungsgeschwindigkeit in höheren Temperaturen einen *Anstieg* der Zerreißfestigkeit bewirkt, während frühere Versuche in Raumtemperatur das Gegenteil ergeben hatten.

*§ 1. Aufgabe und Versuchsausführung.* Der Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben wurde mehrfach untersucht. Beim Siedepunkt der flüssigen Luft besteht keine nachweisbare Abhängigkeit, in Raumtemperatur steigt die Zerreißfestigkeit mit der Belastungsgeschwindigkeit an[1]). Für verhältnismäßig geringe Unterschiede der Belastungsgeschwindigkeit wurde das gleiche Verhalten an *geritzten* Glasstäben auch in höheren Temperaturen festgestellt, während ungeritzte Stäbe hier nur Andeutungen dafür gaben[2]). Die Zunahme der Zerreißfestigkeit ist ganz allgemein mit einer Abnahme des ebenen Anteils der Zerreißfläche, der sogenannten „Spiegel"größe, verknüpft. Der Temperaturgang der letzteren ist jedoch verwickelter als das anscheinend monotone Temperaturverhalten des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit; bei dem von Mengelkoch untersuchten Thüringer Geräteglas nehmen die mittleren Spiegelgrößen für festgehaltene Belastungsgeschwindigkeit bis 140° C zu, darüber ab[2]). Die nachfolgenden Versuche sollten überprüfen, ob eine ähnliche Umkehrung des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit bei Temperaturen oberhalb 140° C für *stark verschiedene* Versuchsgeschwindigkeiten vorhanden ist.

Die Versuche wurden an einer neuen Lieferung des von Mengelkoch benutzten Glases mit der gleichen Versuchsanordnung ausgeführt. Die gezogenen feuerpolierten Rundstäbe entstammten dem gleichen Querschnittsbereich wie früher, von einer besonderen Entspannung wurde abgesehen. Für einen andersartigen Spannungsgehalt der hier untersuchten Stäbe spricht, daß die von Mengelkoch bei 400 und 500° C erhaltene zusätzliche Spiegelausbreitung längs der Staboberfläche[3]) hier nicht beobachtet wurde. Unter den 75 angestellten Versuchen fand sich *ein* Innenspiegel [Fig. 1][4]), ferner traten bei der langsamsten Belastungsgeschwindig-

---

[1]) G. Apelt, ZS. f. Phys. **91**, 336, 1934; vgl. ferner W. Mangler, ebenda **93**, 173, 1934. — [2]) K. Mengelkoch, ZS. f. Phys. **97**, 46, 1935. — [3]) A. a. O., S. 49, Fig. 5. — [4]) Vgl. hierzu K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931, § 4.

keit (0,6 g/mm² · sec) in zwei Fällen mehrere Reißstellen auf. Bei diesen Versuchsgeschwindigkeiten wurden zur Abkürzung der Versuchsdauern

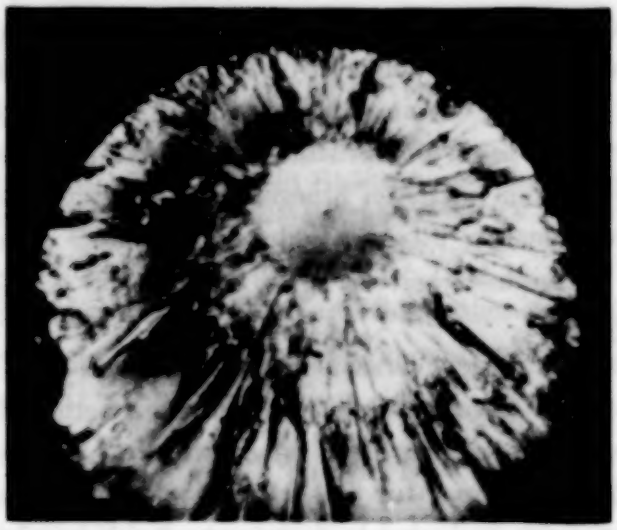


Fig. 1. Zerreißfläche eines feuerpolierten Rundstäbchens aus einem Thüringer Geräteglas bei 445° C und 0,7 g/mm² · sec Belastungsgeschwindigkeit, mit einer Zerreißfestigkeit von 18,6 kg/mm² (Original 50fache Vergrößerung). In der Mitte des ebenen, senkrecht zur Stäbchenachse und Zugrichtung gelegenen „Spiegels" die Fehlstelle, von der die Spiegelbildung ausgegangen ist; die Furchungsfläche bildet einen erhabenen Kegelstumpf.

Vorbelastungen von etwa 25% der Zerreißfestigkeit angewendet, ferner war die Apparatur mit einer Vorrichtung zur selbsttätigen Fixierung der Zerreißlast versehen.

*§ 2. Versuchsergebnisse.* Es wurden Versuche bei 400 und 445° C ausgeführt und dabei Änderungen der Belastungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1 : 700 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Bei beiden Temperaturen zeigt sich, daß die *Verkleinerung der*

Tabelle 1. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf mittlere Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit von gezogenen Rundstäben eines Thüringer Geräteglases bei 400 und 445° C.

| Temperatur in Centigraden | Belastungsgeschwindigkeit in g/mm² · sec | Stabquerschnitt $q$ in mm² | Mittlere relative Spiegelgröße $s/q$ in % | Mittlere Zerreißfestigkeit $Z$ in kg/mm² | Anzahl der Versuche | Mittlere reduzierte Zerreißfestigkeit $Z_0$ in kg/mm² | Anzahl der für $Z_0$ gemittelten Versuche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 402 ± 6 | 435 ± 15 | 1,31 ± 0,05 | 8,1 ± 1,5 | 11,2 ± 1,6 | 12 | 12,0 | 1 |
| 395 ± 6 | 143 ± 8 | 1,29 ± 0,06 | 10,2 ± 5,5 | 11,2 ± 1,6 | 12 | 11,8 ± 1,1 | 5 |
| 401 ± 6 | 19.9 ± 0,3 | 1,33 ± 0,03 | 7,9 ± 4,6 | 13,4 ± 2,9 | 4 | 12,7 ± 0,9 | 2 |
| 396 ± 4 | 0,6 ± 0,1 | 1,27 ± 0,05 | 4,6 ± 3,9 | 15,5 ± 2,8 | 12 | 12,3 ± 0,5 | 2 |
| 446 ± 8 | 500 ± 20 | 1,14 ± 0,04 | 10,3 ± 4,1 | 11,1 ± 1,5 | 11 | 11,7 ± 0,8 | 7 |
| 442 ± 8 | 410 ± 30 | 1,39 ± 0,08 | 11,2 ± 7,4 | 11,0 ± 1,6 | 12 | 11,5 ± 1,1 | 6 |
| 447 ± 5 | 0,7 ± 0,1 | 1,12 ± 0,08 | 2,8 ± 1,6 | 18,1 ± 2,6 | 12 | — | — |

*Belastungsgeschwindigkeit* eine bedeutende *Abnahme der mittleren Spiegelgröße* und eine entsprechende *Zunahme der mittleren Zerreißfestigkeit* zur Folge hat. *Die Zunahme der Dauer des Zerreißvorganges ist hier daher mit einer ausgesprochenen Reißverfestigung verknüpft.*

Die vorstehenden Ergebnisse befinden sich mit denen von Mengelkoch für 400 und 500° C mit den Belastungsgeschwindigkeiten 420 bzw. 53 g/mm² · sec nicht in Widerspruch. Die von ihm bei 400° C erhaltene Unveränderlichkeit der mittleren Spiegelgröße von ungeritzten Rundstäben ist auch hier angedeutet. Ebenso findet sich hier die Unabhängigkeit der „reduzierten" Zerreißfestigkeit $Z_0 = Z/(1 - s/q)$ für $s/q \gtrsim 0{,}10$ von den Versuchsbedingungen.

Zur Sicherstellung der Verschiedenheit des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit bei 400 und 445° C gegenüber Raumtemperatur, wurden von Herrn G. Schumann an dem hier benutzten Versuchsmaterial nochmals Versuche in Zimmertemperatur ausgeführt, die den Befund von Apelt bestätigten, daß auch bedeutende Zunahmen der Versuchsgeschwindigkeit hier stets nur Abnahmen der mittleren Spiegelgröße und *Zunahmen* der mittleren Zerreißfestigkeit zur Folge haben.

Durch die vorstehenden Versuche wird somit nachgewiesen, *daß die Temperaturgebiete unterhalb und oberhalb* 140° C *sich unterscheiden nicht nur hinsichtlich der Richtung des Temperatureinflusses auf die mittlere Spiegelgröße, sondern auch bezüglich der Richtung des Einflusses der Versuchsgeschwindigkeit auf mittlere Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit.*

*Halle (Saale)*, Institut für theoretische Physik der Martin Luther-Universität, 12. November 1935.

# Über singuläre Magnetpole.

Von **B. O. Grönblom** in Helsingfors, zur Zeit in Rostock.

(Eingegangen am 16. November 1935.)

Es wird gezeigt, daß in einem System, das aus einem ruhenden (unendlich schweren) singulären Magnetpol, einem Elektron und einem beliebigen elektromagnetischen Potentialfeld besteht, die Energie, sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht von der Lage der (geradlinigen) Knotenlinie abhängig sind.

Dirac[1]) hat bewiesen, daß die Vorstellung über singuläre magnetische Einheitspole der Quantenmechanik nicht widerspricht. Das Vektorpotential dieser Magnetpole ist nach Dirac

$$\mathfrak{A}_r = \mathfrak{A}_\vartheta = 0, \quad \mathfrak{A}_\varphi = \frac{\mu}{r} \operatorname{tg} \tfrac{1}{2}\vartheta,$$

worin $\mu$ die Polstärke bedeutet. Für $\mu$ bekommt Dirac den Ausdruck

$$\mu = \frac{hc}{4\pi e}.$$

Wie ersichtlich, verschwindet das Vektorpotential auf dem Strahl $\vartheta = 0$ und wird singulär unendlich für $\vartheta = \pi$. Diese Linie bezeichnet Dirac als Knotenlinie.

Den Umstand, daß solche Magnetpole bisher noch nicht experimentell beobachtet worden sind, führt Dirac auf die Anziehungskraft zwischen entgegengesetzten Polen zurück. Diese beträgt im Abstand 1, $\frac{h^2 c^2}{16\pi^2 e^2}$ und ist zahlenmäßig ungefähr $4692^1/_2$mal so groß wie die Anziehungskraft zwischen Proton und Elektron.

Tamm[2]) hat den Gedanken Diracs verfolgt und das Problem des Elektrons im Feld eines singulären Magnetpoles gelöst. Als Ergebnis erhält er ein kontinuierliches Eigenwertsspektrum. Als Radialanteil der Eigenfunktionen treten Bessel-Funktionen auf, in dem von den Winkeln abhängigen Anteil erscheinen Verallgemeinerungen der Kugelfunktionen, die Tamm mit ${}^1Y_n^m(\vartheta, q)$ bezeichnet.

Dirac vermutet, ohne jedoch einen Beweis zu führen, daß die physikalischen Eigenschaften der Magnetpole im elektromagnetischen Felde unabhängig von der speziellen Lage der Knotenlinie sind, daß also der Magnetpol im wesentlichen ein kugelsymmetrisches Gebilde sei.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **133**, 60, 1931. — [2]) I. Tamm, ZS. f. Phys. **71**, 141, 1931.

Eine Untersuchung zeigt, daß der Magnetpol von Dirac als Grenzfall eines unendlich dünnen und unendlich langen Magneten aufgefaßt werden kann. Für das Vektorpotential eines solchen aus unendlich vielen aneinandergereihten magnetischen Dipolen mit dem Vektorpotential $\mathfrak{A}_D = \frac{[m, \mathfrak{r}]}{r^3}$, (wo $m = \mu l$, $r =$ der Betrag von $\mathfrak{r}$) erhält man in der Tat

$$\mathfrak{A}_r = \mathfrak{A}_\vartheta = 0, \quad \mathfrak{A}_\varphi = \lim_{l \to \infty} \int_0^l \frac{[\mathrm{d}\, z, (\mathfrak{r} - z)]}{(\mathfrak{r} - z)^3} \mathrm{d}\, z = \frac{\mu}{r} \operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \vartheta.$$

Trotz der Möglichkeit einer solchen physikalisch konkreten Deutung der Knotenlinie bewahrheitet sich die Vermutung von Dirac, wie dies an Hand eines Störungsproblems bewiesen werden soll. Wir denken uns das Problem von Tamm so abgeändert, daß im Koordinatenursprung außer einem singulären Magnetpol sich noch ein Proton befindet. Der Zweck dieser die Allgemeinheit des Problems nicht einschränkenden Zusatzannahme ist, ein diskretes Eigenwertspektrum zu erzeugen (was leicht nachgerechnet werden kann). Das Problem kann auch jetzt noch exakt gelöst werden. Der Winkelanteil der Eigenfunktionen bleibt unverändert wie bei Tamm ${}^1Y_n^m(\vartheta, \varphi)$, der radiale Anteil, der uns nicht weiter interessiert, geht in eine Art „verallgemeinerter Laguerrescher Funktion" über. Das ganze System denken wir uns jetzt in ein elektromagnetisches Feld mit dem Potential $V$, das als Störung aufgefaßt wird, gebracht. Wir haben es hier mit einem entarteten Problem zu tun. Die Störungsmatrix des $n$-ten Zustandes ist vom Grade $2n + 1$. Ihre Elemente sind

$$s_{ij} = \int {}^1Y_n^i(\vartheta, \varphi)\, V(\vartheta' \varphi')\, {}^1Y_n^{j*}(\vartheta, \varphi)\, \mathrm{d}\, \tau.$$

(Der radiale Anteil ist der Einfachheit halber weggelassen worden.) $V$ bezieht sich auf ein durch das Störungsfeld festgelegtes Koordinatensystem, das mit dem durch die Richtung der Knotenlinie ausgezeichneten System im allgemeinen nicht zusammenfällt. Jetzt werde dieses Koordinatensystem so gedreht, daß es mit jenem zusammenfällt. Für die Drehung der Funktionen ${}^1Y_n^i(\vartheta, \varphi)$ leitet Tamm folgende Beziehung ab

$${}^1Y_n^i(\vartheta, \varphi) = e^{i\chi(\vartheta, \varphi, \vartheta', \varphi')} \sum_r c_{ri}^n\, {}^1Y_n^r(\vartheta', \varphi'),$$

wo $\chi(\vartheta, \varphi, \vartheta', \varphi')$ vom Index $i$ unabhängig ist. Die Koeffizienten $c_{ri}^n$ bilden, wie leicht einzusehen ist, eine unitäre Matrix (die Matrizen $\|c_{ri}^n\|$ bilden eine unitäre Darstellung mit Kollineation der kontinuierlichen Drehgruppe).

Wir haben demnach

$$s_{ij}^{n} = \sum_{r} \sum_{s} c_{ri}^{n} c_{sj}^{n^*} a_{rs}^{n},$$

wo

$$a_{rs}^{n} = \int {}^{1}Y_{n}^{r}(\vartheta', \varphi') \, V(\vartheta', \varphi') \, {}^{1}Y_{n}^{s^*}(\vartheta', \varphi') \, \mathrm{d}\tau.$$

Dies bedeutet aber, daß die Störungsmatrix

$$\| s_{ij}^{n} \| = c^{-1} \| a_{rs}^{n} \| \, c$$

also durch eine unitäre Transformation aus der Matrix $\| a_{rs}^{n} \|$ hervorgeht. Die Energiewerte, sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten sind folglich von der Lage der Knotenlinie unabhängig.

Herrn Prof. P. Jordan, auf dessen Anregung diese kleine Untersuchung geschah, bin ich für stete Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

# Elektronenmikroskopische Untersuchung des Elektronenaustritts aus kalten Metallen.

Von **A. Wehnelt** und **W. Schilling**[1]) in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1935.)

**Es wird auf eine Methode zur näherungsweisen Bestimmung der Stromdichten an den Emissionszentren bei Elektronenauslösung durch starke elektrische Felder hingewiesen. Die elektronenmikroskopische Abbildung der Feldemission einer kalten Kathode wird gezeigt.**

Die bisher veröffentlichten experimentellen Arbeiten über die Elektronenauslösung durch starke elektrische Felder haben eine Beziehung zwischen Emissionsstrom und makroskopischer Feldstärke sichergestellt, die zu ihrer theoretischen Begründung eine besondere Hypothese nötig machte. Wie Schottky[2]) zuerst erkannte, treten durch submikroskopische

Fig. 1. Emissionsbild einer Molybdänschneide.

Rauhigkeiten der Kathodenoberflächen lokale Erhöhungen der Potentialgradienten auf, die an einzelnen Punkten bis zu zehnmal größeren Feldstärken als der makroskopisch berechenbaren führen können. Beobachtungen von Lilienfeld[3]), Rother[4]), Millikan und Eyring[5]), die darauf hindeuten, daß eine Emission von Elektronen nur von einigen Kathodenpunkten ausgeht, bestätigen die Richtigkeit der Schottkyschen Überlegungen. Für eine Verfeinerung der Theorie ist es daher wichtig, experimentelle Unterlagen über die Verteilung der Emission auf der Kathodenoberfläche zu schaffen.

Um diese Aufgabe zu lösen, wird in der vorliegenden Arbeit die emittierende Kathodenoberfläche in einem magnetischen Elektronenmikroskop

---

[1]) Vorläufige Mitteilung. — [2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923. — [3]) J. E. Lilienfeld, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. (3) **2**, 13, 1921. — [4]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317, 1926. — [5]) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. **27**, 51, 1926.

elektronen-optisch abgebildet. Durch geeignete Gestaltung des Beschleunigungsfeldes gelingt es, ein Emissionsbild zu erhalten, das einzelne punktförmige, vollständig voneinander getrennte Emissionszentren zeigt. Diese Zentren emittieren einige Minuten, verschwinden dann aber plötzlich, während an anderen Stellen neue Emissionszentren entstehen. Da die Zahl der emittierenden Kathodenpunkte leicht bestimmt werden kann — ihre Größe ist submikroskopisch —, ist es möglich, die Stromdichte eines Emissionspunktes näherungsweise zu bestimmen. Auf diese Weise gelangt man zur Kenntnis einer Größe, die bisher experimentell nicht bestimmt werden konnte und daher zur Bestätigung der herrschenden Anschauungen über die Feldemission von Wert ist.

Eine umfassende Darstellung der Versuchsanordnung und -ergebnisse erscheint demnächst in einer Berliner Dissertation.

*Berlin*, I. Physikalisches Institut der Universität, im November 1935.

# Bemerkung zu einem Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung.

Von **A. Schwegler** in Tübingen.

(Eingegangen am 17. November 1935.)

In meiner Veröffentlichung „Sekundäreffekte der kosmischen Primärstrahlung“[1]) habe ich gezeigt, daß die Koinzidenzen dreier untereinanderliegender Zählrohre unmittelbar durch einzelne ionisierende Primärstrahlen ausgelöst werden und nicht etwa unter wesentlicher Mitwirkung von Sekundärstrahlen entstehen. Unabhängig von mir sind auch Rossi und Bottecchia[2]) sowie Street, Woodward und Stevenson[3]) bei ähnlichen Versuchsreihen zu demselben Ergebnis gekommen.

Ein weiterer von mir beschriebener Versuch stand aber in einem gewissen Gegensatz zu dem obigen Ergebnis. Es wurde nämlich gefunden, daß man bei untereinanderliegenden Zählrohren die Koinzidenzzahl dadurch merklich erhöhen kann, daß man seitlich der Rohre Bleiplatten aufstellt. Es schien naheliegend, in diesem Ergebnis eine Wirkung von Sekundärstrahlen zu sehen. Nunmehr hat aber ein näheres Studium dieser Erscheinung gezeigt, daß der beobachtete Effekt zu einem erheblichen Teil als Absorptionswirkung zu deuten ist. Es werden nämlich durch die Bleiplatten die Umgebungsstrahlen teilweise verschluckt und dadurch die Impulszahlen der einzelnen Zählrohre herabgesetzt. Das hat zur Folge, daß die Koinzidenzanordnung jetzt mit größerer Sicherheit auf die ionisierenden Primärstrahlen anspricht und daß daher manche Koinzidenz registriert wird, die bei höheren Einzelimpulszahlen der Messung entgangen wäre. Es ist verständlich, daß bei größeren Zählrohren — die von mir benutzten waren 27 cm lang und hatten einen Durchmesser von 3 cm — diese Erscheinung besonders deutlich hervortritt.

Bei Versuchen, bei denen die Abschirmwirkung der seitlichen Bleiplatten durch ein angenähertes Radiumpräparat kompensiert wurde, zeigte sich, daß namentlich bei größeren Zählrohrabständen ein von Sekundärstrahlen herrührender Seiteneffekt zwar noch deutlich auftritt, aber wesentlich kleiner ist als ursprünglich angenommen war. Somit ist der eingangs erwähnte Widerspruch hinfällig geworden.

*Tübingen*, den 15. November 1935.

---

[1]) A. Schwegler, ZS. f. Phys. **96**, 62, 1935; — [2]) B. Rossi u. G. Bottecchia, Ric. Sci. **5** [1], 1934. — [3]) J. C. Street, R. H. Woodward u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. **47**, 891, 1935.

# Über die Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion und des Weissschen Faktors von der Temperatur und der Gitterkonstante.

Von **M. Kornetzki** in Berlin.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1935.)

1. Aus der Abhängigkeit der Magnetisierung im Gebiet der technischen Sättigung vom Druck wird der Schluß gezogen, daß der Curie-Punkt vom Druck abhängt. Aufstellung einer Gleichung zur Berechnung der Curie-Punktsverschiebung. Die Abhängigkeit des Austauschintegrals von der Gitterkonstante. 2. Messung des Volumeneffekts zwischen 20 und 100° C bei Eisen und einigen Nickellegierungen und zahlenmäßige Berechnung der Curie-Punktsverschiebung. Der Volumeneffekt im paramagnetischen Gebiet. 3. Die Theorie der Curie-Punktsverschiebung gestattet es, einige Abweichungen zwischen Theorie und Meßergebnissen zum mindesten qualitativ zu erklären.

## *I. Die Theorie der Curie-Punktsverschiebung.*

In einer früheren Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, daß sich aus dem Auftreten der Volumenänderung ferromagnetischer Stoffe bei der Magnetisierung Rückschlüsse ziehen lassen auf die Änderung des Weissschen Faktors $N$ bzw. der Heisenbergschen Austauschenergie mit dem Volumen. Diese Überlegungen sollen im folgenden genauer behandelt werden. In der genannten Arbeit wurde am Beispiel des Eisens gezeigt, daß sich die Volumenänderung im Magnetfeld allgemein auf drei verschiedene Ursachen zurückführen läßt. Im Gebiet der Inversionsprozesse ist der Volumeneffekt bei reinen Stoffen nur durch die Form des Meßkörpers bedingt, in dem darauf folgenden Gebiet der Drehprozesse tritt der sogenannte Kristalleffekt auf, der dann im Gebiet der technischen Sättigung durch einen geradlinigen Anstieg des Volumens mit dem Feld abgelöst wird. In einer anderen Arbeit[2]) ergab sich, daß, wie z. B. bei Magnetit, auch ein linearer Abfall des Volumens mit dem Feld auftreten kann. Diese geradlinige Änderung des Volumens mit dem Feld ist es, von der hier die Rede sein soll.

Auf Grund der thermodynamischen Gleichung

$$V_0 \frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{\partial (V I')}{\partial p}\,^{3)}. \tag{1}$$

($V$ = Volumen, $\omega$ = Volumenzuwachs = $\mathrm{d}V/V$, $H$ = Feldstärke, $I'$ = Magnetisierung/cm³, $p$ = hydrostatischer Druck), läßt sich eine Volumen-

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **87**, 547, 1934; M. Kornetzki, ebenda **87**, 560, 1934. — [2]) M. Kornetzki, ebenda **97**, 662, 1935. — [3]) Siehe z. B. R. Becker, l. c.

änderung eines Stoffes im Magnetfeld verknüpfen mit einer Abhängigkeit der Magnetisierung vom Druck. Ein ferromagnetischer Stoff, dessen Volumeneffekt nicht Null ist, muß bei konstanter Feldstärke eine Änderung der Magnetisierung mit dem Druck zeigen. Es ist physikalisch sinnvoll, diese Änderung der Magnetisierung nicht dem Druck an sich, sondern vielmehr der durch den Druck erzielten Änderung des Volumens bzw. der Gitterkonstante zuzuschreiben. Es ist

$$V_0 \frac{\partial \omega}{\partial H} = \frac{\partial (V I')}{\partial \omega} \cdot \varkappa, \tag{2}$$

wobei $\varkappa = -\frac{\partial \omega}{\partial p}$ die Kompressibilität des Stoffes ist.

Es ist nun festzustellen, auf welche Weise die Änderung des Volumens zu einer Änderung der Magnetisierung $I$ führen kann. Wir nehmen im Sinne der Weissschen Theorie an, daß die Magnetisierung $I$ gegeben sei durch

$$I = I_\infty \cdot \mathfrak{L}\left(\frac{\mu(H + NI)}{kT}\right), \tag{3}$$

($I_\infty$ = absolute Sättigung bei $T = 0^0$ abs., $\mu$ = magnetisches Moment des einzelnen Dipols, $N$ = Weissscher Faktor). $I$ sei dabei nicht auf die Volumeneinheit bezogen, sondern, da wir den Stoff bei verschiedenen Drucken betrachten, auf die Masse, die unter Normaldruck das Volumen 1 hat. Für die Funktion $\mathfrak{L}$ werden wir, soweit wir sie für die folgenden Überlegungen brauchen, den $\mathfrak{Tg}$ einsetzen; die Betrachtungen können jedoch auch an anderen Funktionen durchgeführt werden.

Aus der Weissschen Theorie folgt als Verlauf der Magnetisierung mit der Temperatur eine Kurve nach Fig. 1, Kurve 1. Der Curie-Punkt ist dabei gegeben durch

$$\Theta = \frac{\mu N I_\infty}{k}. \tag{4}$$

Wenn man nun bei konstantem Feld und bei konstanter Temperatur eine Änderung der Magnetisierung durch äußeren Druck, also durch Volumenänderung erzwingen kann, ist es notwendig, daß sich eine oder mehrere der in der Formel (3) auftretenden Größen mit dem Volumen ändern, und zwar $\mu$, $I_\infty$ oder $N$. Nach dem Ergebnis der kreiselmagnetischen Versuche von Barnett[1]) usw. ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß als Träger des Dipolmoments bei Eisen und Nickel allein der Elektronenspin in Frage kommt. In diesem Falle ist also $\mu$ festgelegt als ein Bohrsches Magneton. Wenn sich $I_\infty$ mit dem Druck ändert, so kann dies, da wir die Änderung von

[1]) S. J. Barnett, Physica **13**, 241, 1934.

$\mu$ als unwahrscheinlich festgestellt haben, nur durch eine Änderung der Zahl der Dipole eintreten. Auf jedes Atom des Stoffes mögen $z$ Magnetonen entfallen. Wir machen nun für die folgenden Betrachtungen die Voraussetzung, *daß $z$ vom Volumen unabhängig sei*. Dann bleibt nur übrig, daß $N$ vom Volumen abhängt. Diese Aussage bedeutet, daß die Wirkung der Dipole aufeinander von ihrem Abstand abhängt, was sehr plausibel ist. Es folgt, daß damit $\Theta$ [nach Gleichung (4)] ebenfalls volumenabhängig wird. Die Kurve der spontanen Magnetisierung als Funktion der Temperatur wird also in ihrem Verlauf vom Volumen des Stoffes abhängen. Wenn der Stoff beim Druck $p$ eine Magnetisierung nach Art der Kurve 1 in Fig. 1 zeigt, wird er beim Druck $p + \mathrm{d}p$ eine abweichende Kurve (z. B. Kurve 2 in Fig. 1) zeigen, so daß ein anderer Curie-Punkt

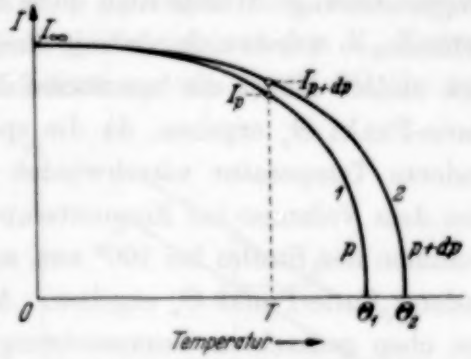



Fig. 1. Abhängigkeit der Magnetisierung und des Curie-Punktes vom Druck.

$$\Theta_2 = \Theta_1 + \frac{\partial \Theta}{\partial p}\,\mathrm{d}p, \tag{5}$$

herauskommt. In der Fig. 1 sind auch noch die Werte $I_p$ und $I_{p+\mathrm{d}p}$ angedeutet, die man bei einer bestimmten Temperatur $T$ findet, wenn man $I$ einmal beim Druck $p$ und dann beim Druck $p + \mathrm{d}p$ mißt.

Diese Vorstellung der Curie-Punktsverschiebung durch den Druck wird sehr eindrucksvoll veranschaulicht durch die Meßergebnisse von Steinberger[1]) an einer Eisen-Nickellegierung mit 30% Nickel. Diese Legierung, die noch ferromagnetisch ist, verliert durch einen Druck von 10000 Atm. vollständig ihre spontane Magnetisierung, so daß die Magnetisierungskurve wie bei einem paramagnetischen Stoff eine gerade Linie wird. Diesen Tatbestand kann man durch die Vorstellung beschreiben, daß durch den Druck der Curie-Punkt dieser Legierung unter die Zimmertemperatur sinkt. Man gelangt dabei aus dem ferromagnetischen Gebiet ($T < \Theta$) in das paramagnetische ($T > \Theta$). Diese Curie-Punktsänderung läßt sich ebenfalls wieder in eine entsprechende Änderung von $N$ umrechnen.

Hier ergibt sich sogleich eine gewisse Schwierigkeit. Beim Erhitzen eines Ferromagnetikums erfährt dieses eine thermische Dehnung, und durch diese Volumenänderung müßte sich $N$ und damit $\Theta$ mit der Temperatur

[1]) R. L. Steinberger, Physics **4**, 153, 1933.

ändern. Daß diese Vorstellung jedoch richtig ist, zeigt folgende Überlegung. Die Messung der spontanen Magnetisierung als Funktion der Temperatur geschieht in allen Fällen bei konstantem Druck $p = 1$ Atm. Hierbei ergibt sich ein Curie-Punkt $\Theta_{p=1}$ als der Punkt des Verschwindens der spontanen Magnetisierung. Würde man diese Messung bei konstantem Volumen vornehmen, so würde sich, da mit steigender Temperatur der Druck wächst, eine andere Kurve der spontanen Magnetisierung und damit ein anderer Curie-Punkt $\Theta_v$ ergeben, da die spontane Magnetisierung jetzt bei einer anderen Temperatur verschwinden würde. Geht man nun z. B. einmal von dem Volumen bei Zimmertemperatur, das andere Mal z. B. von dem Volumen des Stoffes bei $100^0$ aus, so würde sich auch in beiden Fällen ein anderer Curie-Punkt $\Theta_v$ ergeben. Auf einer solchen Kurve wäre $N$ unter der oben gemachten Voraussetzung, daß $N$ nur vom Volumen abhängt, konstant. Der bei konstantem Volumen gemessene Curie-Punkt $\Theta_v$ ist also tatsächlich eine Temperaturfunktion. Nehmen wir als Beispiel ein Material mit positivem $\partial\omega/\partial H$, etwa Eisen, an. Die Kurve der spontanen Magnetisierung beim Druck $p$ hat einen Verlauf, wie ihn die dick ausgezogene Kurve der Fig. 2 zeigt. Messen wir nun eine Kurve bei dem zur Temperatur $T_1$ gehörigen Volumen $V_1$, so ergibt sich etwa die dünn ausgezogene Kurve $V_1$. Diese Kurve muß bei Temperaturen größer als $T_1$ unterhalb der ersten laufen, da hier der Druck wächst, die Magnetisierung also fällt[1]). Bei Temperaturen zwischen $0^0$ abs. und $T_1$ muß die Kurve $V_1$ über der ersten laufen, da hier der Druck kleiner, die Magnetisierung also größer ist. Bei $T = 0$ müssen beide Kurven den Wert $I_\infty$ erreicht haben, da nach unserer Voraussetzung $I_\infty$ vom Volumen nicht abhängen soll.

Hieraus ergibt sich übrigens eine Prüfungsmöglichkeit für diese Voraussetzung. Es wäre bei sehr tiefen Temperaturen die Druckabhängigkeit der Magnetisierung zu untersuchen. Diese müßte mit fallendem $T$ verschwinden, ebenso wie der Volumeneffekt.

In Fig. 2 sind gestrichelt noch einige Kurven eingezeichnet, wie man sie bei anderem Volumen finden sollte. Diese Kurven müssen durch Transformation des Abszissenmaßstabes auseinander hervorgehen. Die Kurve für konstanten Druck $p$ schneidet durch diese Kurven hindurch, und zwar

[1]) Die von Steinberger (l. c.) an Eisen gemessenen Kurven für die Druckabhängigkeit der Magnetisierung zeigen im scheinbaren Gegensatz zu dieser Behauptung eine Zunahme der Magnetisierung mit dem Druck bei der größten von ihm erreichten Feldstärke von 100 Ø. Die an Eisen gemessenen Kurven des Volumeneffektes (M. Kornetzki, ZS. f. Phys. **87**, 560, 1934, Abb. 5) zeigen jedoch, daß diese Abnahme der Magnetisierung mit dem Druck erst bei Feldstärken oberhalb etwa 500 Ø eintreten kann.

so, daß sie zwischen den Kurven $V_{T=0}$ und $V_{T=\infty_p}$ liegt. Mit wachsender Temperatur steigt also $\Theta_v$ allmählich an und fällt bei dem Volumen, das der Stoff bei der Curie-Temperatur $\Theta_{p=1}$ einnimmt, mit dem gewöhnlichen Curie-Punkt $\Theta_{p=1}$ zusammen. Steigt $T$ über $\Theta_p$, so wächst auch $\Theta_v$ über $\Theta_p$ hinaus. Bei einem anderen Druck $p + \mathrm{d}p$ ergibt sich eine andere Kurve $I_{p+\mathrm{d}p}$ der spontanen Magnetisierung, die sich aus den $V_T$-Kurven konstruieren läßt. Wenn die Kompressibilität und die Größe $\partial\Theta_v/\partial\omega$ von

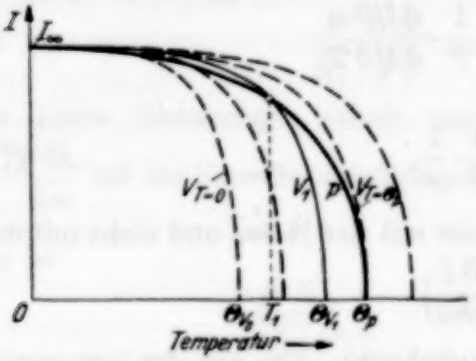



Fig. 2. Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

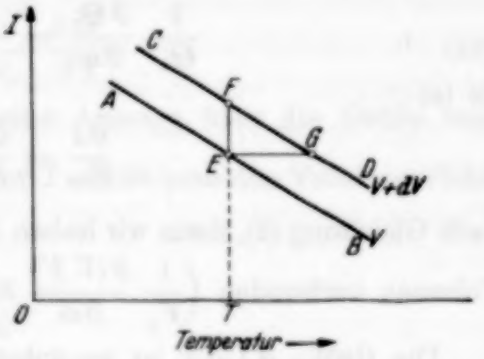



Fig. 3.

der Temperatur unabhängig sind[1]), geht diese Kurve aus der Kurve $I_p$ ebenfalls durch eine Maßstabsänderung der Abszisse im Betrage von $\left(\Theta_p + \frac{\partial\Theta_p}{\partial p}\,\mathrm{d}p\right) : \Theta_p$ hervor. Wenn sich der Curie-Punkt $\Theta_p$ um $\mathrm{d}\Theta_p$ verschiebt, so verschiebt sich die Kurve an der Stelle der Temperatur $T$ um den Betrag $\frac{T}{\Theta_p}\,\mathrm{d}\Theta_p$.

Es handelt sich nun darum, eine Gleichung anzugeben, die es gestattet, aus dem beobachteten Volumeneffekt die Verschiebung des Curie-Punktes $\Theta_v$ mit dem Volumen, dem Druck oder der Temperatur (und damit auch die zugehörige Änderung von $N$) auszurechnen. In Fig. 3 seien $AB$ und $CD$ zwei benachbarte Kurven der spontanen Magnetisierung beim Volumen $V$ und $V + \mathrm{d}V$. Die Steilheit der Kurven ist $\partial I/\partial T$. Es ist

$$\frac{\partial I}{\partial T} = -\frac{EF}{EG},$$

$$EF = \frac{\partial I}{\partial V}\,\mathrm{d}V = \frac{\partial I}{\partial\omega}\,\mathrm{d}\omega,$$

$$EG = \frac{T}{\Theta_v}\cdot\frac{\partial\Theta_v}{\partial\omega}\cdot\mathrm{d}\omega,$$

[1]) Die Messungen von Grüneisen (siehe Landolt-Börnstein) zeigen nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität.

($\frac{\partial \Theta_v}{\partial V} \mathrm{d}V$ ist die Verschiebung von $\Theta_v$, also die Änderung des Abszissenmaßstabes. Mit $T/\Theta_v$ multipliziert ergibt sich die Horizontalverschiebung an der Stelle der Temperatur $T$).

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{-\frac{\partial I}{\partial \omega}}{\frac{T}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}}, \tag{6}$$

$$\frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial I/\partial \omega}{\partial I/\partial T}. \tag{7}$$

Es ist

$$\frac{\partial I}{\partial \omega} = \frac{\partial \omega}{\partial H} \cdot \frac{1}{\varkappa}, \tag{7a}$$

nach Gleichung (2), denn wir haben $I$ hier mit der Masse und nicht mit dem Volumen verbunden $\left(\frac{1}{V_0} \frac{\partial (V I')}{\partial \omega} = \frac{\partial I}{\partial \omega}\right)$.

Die Größe $\partial I/\partial T$ ist zunächst unbekannt. Die aus der gemessenen Kurve $I(T)$ entnommene Größe $\mathrm{d}I/\mathrm{d}T$ hat den Wert

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial I}{\partial T} + \frac{\partial I}{\partial \omega} \cdot 3\alpha \tag{8}$$

($\alpha$ = lineare thermische Dehnung des Stoffes bei der Meßtemperatur).

Also ist

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} - \frac{\partial I}{\partial \omega} \cdot 3\alpha,$$

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} - 3\alpha \cdot \frac{\partial \omega}{\partial H} \cdot \frac{1}{\varkappa} \text{ (nach 7a)}. \tag{9}$$

Aus (7), (8) und (9) ergibt sich

$$\frac{1}{\Theta_v} \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega} = -\frac{1}{T} \frac{\frac{\partial \omega}{\partial H} \cdot \frac{1}{\varkappa}}{\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} - 3\alpha \frac{\partial \omega}{\partial H} \cdot \frac{1}{\varkappa}}\ ^{1}). \tag{10}$$

---

[1]) Diese Gleichung gilt streng nur beim Feld $H = 0$, da die einfache Überlegung der Maßstabsänderung nur dann gilt. Die Formel für den allgemeinen Fall kann man folgendermaßen erhalten. Wir nehmen in Gleichung (3) $p$, $H$ und $T$ als unabhängige Variable an und bilden

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{p,H} = I_\infty \cdot \mathfrak{L}' \cdot \left(-\frac{\mu (H + N I)}{k T^2} + \frac{\mu}{k T} N \frac{\partial I}{\partial T} + \frac{\mu}{k T} I \frac{\partial N}{\partial T}\right)$$

und

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{T,H} = I_\infty \cdot \mathfrak{L}' \cdot \left(\frac{\mu}{k T} N \frac{\partial I}{\partial p} + \frac{\mu}{k T} I \frac{\partial N}{\partial p}\right).$$

Diese Gleichung erlaubt nun, die Größe $\frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$ aus meßbaren Werten auszurechnen. Weiter kann man setzen

$$\frac{1}{\Theta_v} \frac{\partial \Theta_v}{\partial p} = -\varkappa \cdot \frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}, \tag{11}$$

$$\frac{1}{\Theta_v} \frac{\partial \Theta_v}{\partial T} = 3\alpha \cdot \frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}, \tag{12}$$

und nach Gleichung (4)

$$\frac{1}{N_v} \frac{\partial N_v}{\partial T} = \frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}. \tag{13}$$

Aus diesen Gleichungen erhält man eine Aussage über die Größe von $\frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$ bei der betreffenden Temperatur $T$. Mißt man den Volumeneffekt

---

Nun ist

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{p,H} = 3\alpha \frac{\partial N}{\partial \omega},$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{T,H} = -\frac{\partial \omega}{\partial H} \quad \text{[nach Gleichung (1)]},$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_{T,H} = -\varkappa \frac{\partial N}{\partial \omega}.$$

Ferner ist die Größe $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{p,H}$ identisch mit der Größe $\mathrm{d}I/\mathrm{d}T$ der Gleichung (10). Also folgt:

$$\frac{\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T}}{-\frac{\partial \omega}{\partial H}} = \frac{-\frac{1}{T}(H + NI) + N\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} + I\frac{\partial N}{\partial \omega} \cdot 3\alpha}{-N\frac{\partial \omega}{\partial H} - I\varkappa\frac{\partial N}{\partial \omega}},$$

$$\frac{\partial N}{\partial \omega} = -\frac{1}{T}(H + NI)\frac{\frac{\partial \omega}{\partial H}}{I\varkappa\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} - 3\alpha\frac{\partial \omega}{\partial H}},$$

$$\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial \omega} = -\frac{1}{T}\left(1 + \frac{H}{NI}\right)\frac{\frac{\partial \omega}{\partial H} \cdot \frac{1}{\varkappa}}{\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}T} - 3\alpha\frac{\partial \omega}{\partial H}\frac{1}{\varkappa}}. \tag{10a}$$

Da

$$\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial \omega} = \frac{1}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$$

ist [nach Gleichung (4)], sieht man, daß die Gleichung (10) für den allgemeinen Fall ein Korrektionsglied $\left(1 + \frac{H}{NI}\right)$ erhält. Dieses Glied ist jedoch in den oben untersuchten experimentellen Fällen zu vernachlässigen, denn $H/NI$ ist oberhalb des Curie-Punktes $\Theta_v$ zu setzen gleich $\frac{T - \Theta_v}{\Theta_v}$ (nach Gleichung (30).

bei verschiedenen Temperaturen, so kann man, vorausgesetzt, daß $\mathrm{d}I/\mathrm{d}T$, $\varkappa$ und $\alpha$ bekannt sind, den Verlauf der Volumenabhängigkeit des Curie-Punktes mit der Temperatur verfolgen.

Diese Rechnungen beziehen sich nicht allein auf das Gebiet unterhalb des Curie-Punktes, sie gelten auch im paramagnetischen Gebiet. Ebenso muß das Ergebnis unabhängig davon werden, bei welcher Feldstärke die Meßwerte genommen werden, man muß nur $\partial I/\partial T$ und $\partial\omega/\partial H$ bei derselben Feldstärke messen, allerdings im Gebiet der technischen Sättigung. Befindet man sich weit unterhalb des Curie-Punktes, so hängt $\partial I/\partial T$ praktisch nicht von der Feldstärke ab. Da das Volumen hier linear mit $H$ ansteigt, ist $\partial\omega/\partial H$ ebenfalls konstant, die obige Behauptung also ohne weiteres verständlich. Begibt man sich in das Gebiet oberhalb des Curie-Punktes, so werden die Magnetisierungskurven bekanntlich gerade Linien. Es ist

$$I = \chi \cdot H \qquad \text{(Curie-Weisssches Gesetz).} \tag{14}$$

Mißt man hier $\partial I/\partial T$, so findet man je nach der Feldstärke einen anderen Wert, und zwar steigt $\partial I/\partial T$ linear mit $H$ an

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{\partial \chi}{\partial T} \cdot H. \tag{15}$$

Eine Betrachtung der Gleichung (10) bzw. (10a) zeigt, daß $\frac{1}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$ nur dann von $H$ unabhängig wird (dieser Ausdruck soll ja nur vom Volumen abhängen), wenn $\partial\omega/\partial H$ ebenfalls linear mit $H$ ansteigt. Es muß also sein

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = A \cdot H, \tag{16}$$

$$\omega = \frac{A}{2} \cdot H^2 + C \tag{17}$$

($A$ läßt sich aus den früheren Gleichungen ausrechnen). Da oberhalb des Curie-Punktes der Kristalleffekt verschwindet (wie sich später zeigen wird), muß $C = 0$ sein, das Volumen also parabelförmig mit $H$ ansteigen.

Dasselbe Ergebnis bekommt man auch aus der Gleichung (15) der Arbeit von Becker (l. c.). $\omega_K$ und $\omega_F$ sind oberhalb des Curie-Punktes zu streichen. $H - NI_s$ ($N$ bedeutet hier den Entmagnetisierungsfaktor des betreffenden Ellipsoids) ist dabei einfach gleich $H$ zu setzen, denn das Scherungsfeld $NI_s$ spielt bei den dort auftretenden geringen Magnetisierungen keine Rolle. Es folgt

$$\omega = \frac{\varepsilon I_s}{k} \cdot H.$$

Dabei ist $I_s = \chi \cdot H$, also

$$\omega = \frac{\varepsilon \cdot \chi}{k} \cdot H^2. \tag{17a}$$

Dieser parabelförmige Anstieg hat natürlich nichts zu tun mit dem anfänglichen parabelförmigen Volumenanstieg, wie er in der früher erwähnten Arbeit als Formeffekt gefunden wurde. Dies geht außer aus der Theorie des Formeffekts auch daraus hervor, daß eine Abschätzung des Formeffekts nach der dortigen Gleichung (17) einen verschwindenden Wert liefert.

Statt durch den Curie-Punkt kann man ein ferromagnetisches Material auch charakterisieren durch den Wert des Heisenbergschen Austauschintegrals $\mathfrak{J}$, das mit dem Curie-Punkt $\Theta_v$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{J} = k \cdot \Theta_v \tag{18}$$

verknüpft ist. Wir können die Änderung des Curie-Punktes mit dem Volumen umrechnen in eine Änderung des Austauschintegrals mit der Gitterkonstante $a$. Wir nennen die anfängliche Gitterkonstante $a_0$ und definieren eine Größe $\eta$ durch die Gleichung

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 \left(1 + \eta \cdot \frac{a - a_0}{a_0}\right), \tag{19}$$

$\eta$ ist die relative Änderung von $\mathfrak{J}$ mit der Gitterkonstanten

$$\eta = \frac{a_0}{I_0} \cdot \frac{\partial \mathfrak{J}}{\partial a} = \frac{\partial \ln \mathfrak{J}}{\partial \ln a}. \tag{20}$$

Nun ist nach (18)

$$\frac{\partial \ln \mathfrak{J}}{\partial \ln a} = \frac{\partial \ln \Theta_v}{\partial a} \cdot a = \frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial a} \cdot a. \tag{21}$$

Ferner ist

$$\frac{\mathrm{d}a}{a} = \frac{1}{3} \mathrm{d}\omega, \tag{22}$$

also folgt

$$\eta = 3 \cdot \frac{1}{\Theta_v} \cdot \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}. \tag{23}$$

Der nun folgende Teil II bringt die Meßergebnisse und ihren Vergleich mit der Theorie.

## *II. Messung der Temperaturabhängigkeit des Volumeneffekts und Berechnung der Curie-Punktsverschiebung.*

*a) Meßapparaturen.* Die Messungen des Volumeneffekts wurden außer an Eisen noch an einigen Nickellegierungen vorgenommen. Ferner wurden die thermische Dehnung und die spontane Magnetisierung, die zur Aus-

wertung der Ergebnisse gebraucht werden, gemessen. Der Volumeneffekt wurde im Temperaturgebiet von etwa 15 bis 90° C untersucht. Es wurde wieder die schon früher benutzte Dilatometermethode gewählt. Das zu messende Material ist dabei in ein Glasrohr eingeschlossen, an das ein Kapillarrohr angeschmolzen ist. Das Rohr wird so weit mit destilliertem, abgekochtem Wasser gefüllt, daß sich der Meniskus in der Kapillare befindet. Um nun die bei den Volumenmessungen immer auftretende Schwierigkeit der genauen Konstanthaltung der Temperatur zu umgehen, wurde

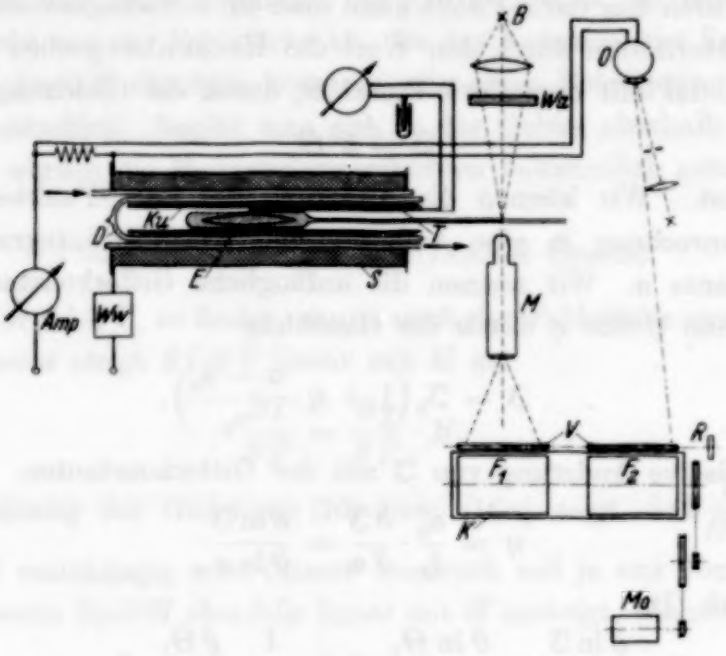



Fig. 4. Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Volumenmagnetostriktion.

die Kurve nicht wie früher punktweise aufgenommen, sondern eine Registrierapparatur gebaut, die auf zwei Bromsilberpapierstreifen den Verlauf des Volumeneffekts und der Feldstärke gleichzeitig aufzeichnete. In Fig. 4 ist die ganze Versuchsanordnung von oben gesehen dargestellt. In der Spule $S$ mit Wasserkühlung befindet sich zunächst ein Dewar-Gefäß $D$ und darin ein längsgeschlitztes Kupferrohr $Ku$, das eine bifilare Heizwicklung aus isoliertem Kupferdraht trägt. Darin befindet sich das Glasrohr mit dem Ellipsoid $E$ und ein Thermoelement $T$ zur Temperaturmessung. Der Meniskus $Me$ wird mit einer Bogenlampe $B$ durch ein Wasserfilter $Wa$ beleuchtet und durch ein Mikroskop $M$ mit etwa 30 bis 300facher Vergrößerung auf eine in dem Kasten $K$ befindliche Trommel $F_1$ abgebildet. Die Oszillographenschleife $O$ zeichnet auf die zweite Trommel $F_2$ einen Ausschlag, der dem Spulenstrom und damit dem Feld proportional ist. Beide

Trommeln sitzen auf derselben Achse und werden durch den Motor *Mo* in langsame Umdrehung versetzt. Die Umdrehungszeit beträgt etwa 8 sec. Vor jeder Trommel befindet sich im Abstand von etwa 2 mm parallel zur Achse ein schmaler Spalt. Davor liegen Verschlußklappen *V*, die durch den Drehknopf *R* gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden können.

Die Messung geschah folgendermaßen. Nachdem die gewünschte Temperatur eingestellt war, wurde durch geringfügige Änderung des Heizstromes oder durch Verschiebung der ganzen Spule in ihrer Längsrichtung der Meniskus ungefähr vor das Mikroskop gebracht. Durch Feinverstellung des Mikroskops mit Hilfe eines besonderen Stativs wurde der Meniskus scharf auf den Spalt der Trommel *F* abgebildet. Die Kuppe erschien dabei als scharfer Trennstrich zwischen der hell abgebildeten Wassersäule und dem dunkleren lufterfüllten Teil der Kapillare. Bei laufenden Trommeln wurde nun *V* geöffnet, der Strom mit Hilfe des Flüssigkeitswiderstandes *Ww* langsam und stetig ein- und ausgeschaltet und, bevor die Trommeln eine Umdrehung beendet hatten, *V* wieder geschlossen. Zur genauen Feststellung zusammengehöriger Zeiten auf den beiden Streifen wurde bei ruhenden Trommeln der Verschluß kurzzeitig geöffnet, so daß sich auf beiden Bromsilberpapierstreifen eine scharfe Linie ergab, die als Ausgangspunkt der Vermessung diente. Die Eichung des Mikroskops geschah durch Abbildung einer an die Stelle der Kapillare gesetzten Mikrometerteilung. Die Ausschläge auf den Registrierstreifen betragen bei den angewandten Vergrößerungen bis zu 7 cm, so daß eine genaue Ausmessung möglich war.

Dadurch, daß Wasser als Füllung des Glasrohres gewählt wurde, war die Grenze der Messung nach oben festgelegt. Wasser ist durch seine geringe thermische Dehnung am besten geeignet, wenn auch dieser Vorzug mit wachsender Temperatur immer geringer wird. Ein Versuch mit Quecksilber zur Erweiterung des Meßbereiches nach oben scheiterte daran, daß der Meniskus den Stromänderungen nicht sofort folgte, sondern sehr langsam kroch. Diese Erscheinung dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß an der Stelle, an der das Ellipsoid das Glasrohr berührte, das Quecksilber auseinanderriß, so daß sich hier eine Art Polster bildete, vielleicht auch auf die größere Zähigkeit des Quecksilbers. Der Meniskus folgte übrigens auch bei der Wasserfüllung nicht plötzlich, sondern kroch etwas hinterher. Dies machte sich bei der Auswertung dadurch bemerkbar, daß die Volumenkurve bei steigendem und fallendem Strom eine Schleife bildete. Durch diese Schleife wurde eine mittlere Kurve gelegt. Es mag sein, daß dieses Nachhinken zum Teil darauf zurückzuführen war, daß sich das Ferromagnetikum infolge des magnetokalorischen Effektes beim Ein- und Abschalten des

Feldes erwärmte und abkühlte. Die genaue Ursache konnte nicht festgestellt werden. Die Größe des gemessenen Anstiegs kann durch diesen Kriecheffekt gefälscht werden. Der Fehler dürfte, aus der Größe des Nachhinkens abgeschätzt, 10% nicht wesentlich übersteigen. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß hierin eine gewisse Unsicherheit der Messungen liegt.

Bei den Eisenellipsoiden zeigte sich anfangs eine Schwierigkeit darin, daß bei höheren Temperaturen das Eisen durch das Wasser angegriffen wurde. Es entstanden dichte bräunliche Flocken von Eisenhydroxyd, während sich in dem Glasrohr gleichzeitig Gasblasen (Wasserstoff) ansammelten, die eine Messung unmöglich machten. Durch einen dünnen Überzug des Eisens mit Bakelitelack konnte dieser Angriff des Wassers verhindert werden.

Die thermische Dehnung wurde mit einer einfachen Spiegelanordnung gemessen und zwar an denselben Ellipsoiden, an denen der Volumeneffekt untersucht worden war (siehe Fig. 5). Die Apparatur war aus Indilatansstahl gefertigt und bestand aus einer Grundstange $G$ von 100 mm Länge, die an einer Seite einen festen Hebel $H_1$, an der anderen Seite einen durch eine Blattfeder $F$ beweglich angebrachten Hebel $H_2$ trug. Das Ellipsoid stützte sich in die Vertiefung $V$ in $H_1$ und gegen die Schraube $S$ in $H_2$. Der Abstand der Schraubenspitze von der Feder $F$ betrug 5,4 mm. Die ganze Vorrichtung tauchte bis zur halben Länge der Hebel in ein Öl- oder Wasserbad. Die Dehnung wurde mittels eines Fernrohrs über die beiden Spiegel $Sp_1$ und $Sp_2$ an einer Skale beobachtet. Der Skalenabstand betrug 4,45 m, die Empfindlichkeit war $\frac{\delta l}{l} = \alpha_{mm} \cdot 6{,}15 \cdot 10^{-6}$. Die Dehnung des Indilatansstahles wurde zu den Meßwerten addiert.

Fig. 5. Apparatur zur Messung der thermischen Dehnung.

Fig. 6. Apparatur zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde bei den Nickellegierungen, bei denen sie sehr groß ist, durch direkte Messung der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Es wurde dabei dieselbe Spule mit dem Heizrohr verwendet wie bei der Volumenmessung. Für die Messung bei Eisen wurde eine Differenzmethode gewählt (siehe Fig. 6).

Das zu messende Ellipsoid $E_1$ befand sich in dem Heizrohr; dieses und das umgebende Dewargefäß füllten jedoch nur einen Teil der Spule aus. Symmetrisch dazu war ein zweites gleiches Ellipsoid $E_2$ angeordnet. Die umgebenden Sekundärspulen wurden gegeneinander geschaltet. Am Galvanometer wurde beim Ein- und Abschalten des Feldes ein kleiner Restausschlag beobachtet. Aus der Änderung dieses Ausschlages bei Erwärmung von $E_1$ kann die Änderung der Magnetisierung berechnet werden. Gemessen wurde bei einer Feldstärke von 2220 Ø. Es kam bei dieser Feldstärke nicht darauf an, die Änderung des üblicherweise als spontane Magnetisierung bezeichneten auf $H = 0$ extrapolierten Magnetisierungswertes zu ermitteln, denn die Formeln gelten, wie schon oben gesagt, für die Änderung der Magnetisierung bei derselben Feldstärke bei der $\partial\omega/\partial H$ gemessen wird. Bei einer anderen Meßfeldstärke würde sich bei hinreichend großer Meßgenauigkeit ein etwas anderes $I$ und ein anderes $\mathrm{d}I/\mathrm{d}T$ ergeben, doch müßte bei entsprechend großer Meßgenauigkeit auch $\partial\omega/\partial H$ selbst im Gebiet der technischen Sättigung als immer noch in geringem Maße feldabhängig gefunden werden. Dazu reicht die übliche Meßgenauigkeit nicht aus.

Das Meßergebnis verlangt jedoch noch eine Korrektion. In die oben angegebenen Formeln ist die an die Masse gebundene Magnetisierung einzusetzen. Bei der Temperaturänderung tritt nun eine Volumenänderung ein, die durch die Messung nicht erfaßt wird. Die Querdehnung des Ellipsoids wird zwar mit erfaßt, aber auf Grund der Längsdehnung ergibt sich zwischen dem wahren Wert von $I$ und dem gemessenen Wert $I_{\mathrm{gem}}$ die Beziehung

$$I = I_{\mathrm{gem}}\,(1 + \alpha \Delta T). \tag{24}$$

Daraus folgt

$$\mathrm{d}I = \mathrm{d}I_{\mathrm{gem}}\,(1 + \alpha \Delta T) + \alpha \cdot I_{\mathrm{gem}} \cdot \mathrm{d}T \tag{25}$$

oder, da $\alpha \Delta T \lessapprox 1$ ist ($\Delta T\,\mathrm{max} \sim 100^0$),

$$\mathrm{d}I = \mathrm{d}I_{\mathrm{gem}} + \alpha \cdot I_{\mathrm{gem}} \cdot \mathrm{d}T. \tag{26}$$

Die Größe dieser Korrektur, die an den Meßwerten des Eisens angebracht wurde, beträgt etwa 10%. Der Einfluß der Dehnung der Kupferspule, der nur etwa 2% beträgt, wurde nicht berücksichtigt. Bei den anderen Legierungen ist diese Korrektur belanglos.

*b) Meßergebnisse.* Die Meßergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Fig. 7 zeigt zunächst die Messungen an Elektrolyteisen von Heraeus. Das Ellipsoid hatte eine Länge von 100 mm und einen Durchmesser von 6,5 mm. Es wurde vor der Messung 2 Stunden bei $1000^0$ in Wasserstoff geglüht. $\Delta I$ ist die Änderung der Magnetisierung gegen den

Wert bei Zimmertemperatur, gemessen bei 2220 Ø. Man sieht, daß die Steilheit der Volumenmagnetostriktionskurve von dem bei Zimmertemperatur beobachteten Wert von $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ zunimmt bis auf $10 \cdot 10^{-10}$

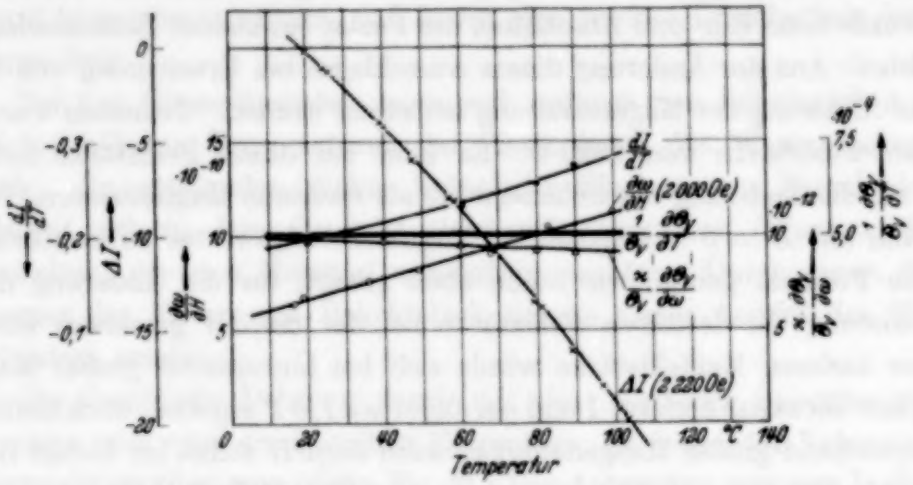



Fig. 7. Elektrolyteisen. Magnetisierungsänderung, Volumeneffekt und Curiepunktsverschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur.

bei 80° C. Die thermische Dehnung des Eisens wurde zu $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ bei 0°, zu $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ bei 100° C eingesetzt (aus den Werten des Landolt-Börnstein). Aus der Kurve $\varkappa \cdot \dfrac{\partial \Theta_v}{\Theta_v \cdot \partial \omega}$ wurde unter Zugrundelegung eines Kompressionsmoduls $\dfrac{1}{\varkappa} = 1{,}55 \cdot 10^{12}$ dyn/cm² die Kurve $\dfrac{1}{\Theta_v} \dfrac{\partial \Theta_v}{\partial T}$ berechnet [Formel (12) und (10)]. $\dfrac{1}{\Theta_v} \dfrac{\partial \Theta_v}{\partial T}$ ist praktisch temperaturunabhängig.

Nimmt man zunächst einmal an, $\dfrac{1}{\Theta_v} \dfrac{\partial \Theta_v}{\partial T}$ habe bis zum Curie-Punkt $\Theta_{p=1} = 1047°$ abs. des Eisens den festen Wert $5 \cdot 10^{-4}$, so errechnet sich daraus für Zimmertemperatur ein $\Theta_v$ von 395° C. Das bedeutet, daß die spontane Magnetisierung von Eisen bei 395° verschwinden müßte, wenn man es bei konstantem Volumen erwärmen würde. Zur Konstanthaltung des Volumens wäre dabei allerdings ein Druck von etwa 60000 Atm. erforderlich. Da die heutigen Magnetisierungsmessungen unter Druck nur bis 10000 Atm. reichen, ist eine experimentelle Prüfung dieser Aussage im Augenblick noch nicht möglich.

Berechnet man aus den angegebenen Werten die Größe $\eta$ nach Gleichung (23), so ergibt sich $\eta = 45$ bei Zimmertemperatur. Dies würde bedeuten, daß sich der Wert des Austauschintegrals verdoppelt bei einer

Vergrößerung der Gitterkonstante um etwa 2%. Das Austauschintegral muß also mit der Gitterkonstante sehr steil ansteigen.

Fig. 8 und 9 zeigen die Meßergebnisse an einer 30- und 28%igen Eisen-Nickellegierung. Da $\varkappa$ nicht genau bekannt ist, kann nur $\varkappa \cdot \frac{1}{\Theta_v} \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$ sicher eingezeichnet werden. Hier fallen diese Kurven mit steigender Temperatur. Die Meßwerte von $I$ und $\omega$ sind hier zwar genauer als beim Eisen,

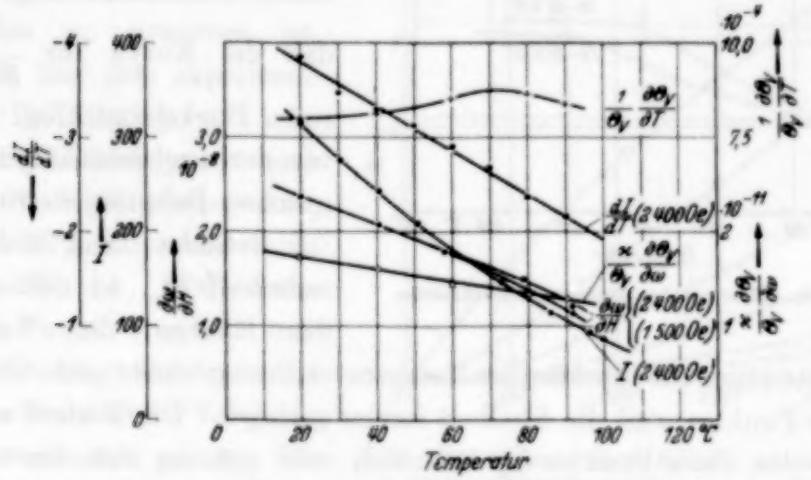



Fig. 8. Eisen — 30% Nickel.

da die Kurven aber gekrümmt sind (s. Fig. 11 und 12) tritt beim Differenzieren wieder eine Ungenauigkeit hinzu. Die thermische Dehnung ist in

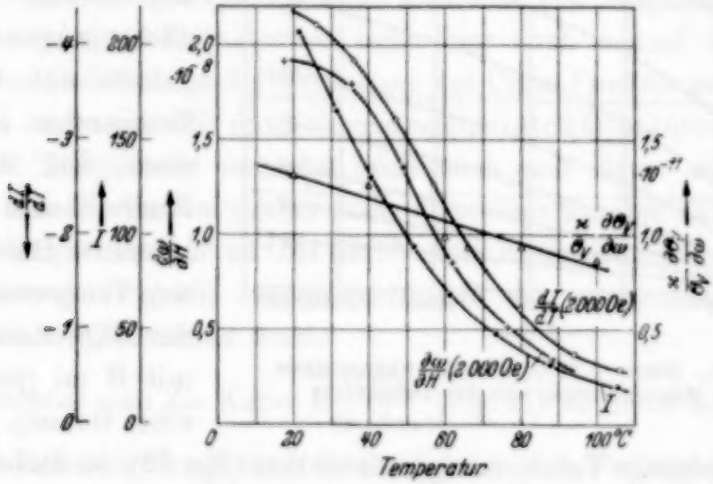



Fig. 9. Eisen — 28% Nickel.

Fig. 10 für beide Legierungen dargestellt. Sie zeigt die bekannte Anomalie in der Nähe des Curie-Punktes. Nimmt man hier $\frac{1}{\varkappa} = 1{,}5 \cdot 10^{12}$ an, so

wird $\partial\Theta_v/\partial T$ etwa 0,3 ($\Theta_{p=1} = 100^0$ C gesetzt). Eine Druckerhöhung um 10000 Atm. muß hier eine Curie-Punktserniedrigung von etwa $60^0$ verursachen, ein Wert, wie er größenordnungsmäßig nach den Ergebnissen von Steinberger zu erwarten war. Der Curie-Punkt der von Steinberger verwendeten 30%igen Eisen-Nickellegierung braucht übrigens nicht mit dem der hier angegebenen Legierung zusammenzufallen, da er von kleinen Legierungszusätzen sehr stark abhängt. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Kurve für $\frac{1}{\Theta_v}\frac{\partial\Theta_v}{\partial T}$ einen Buckel hat (Fig. 8), der von der ungleichmäßigen thermischen Dehnung herrührt.

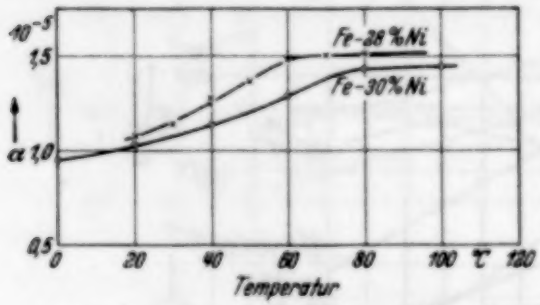



Fig. 10. Thermischer Dehnungskoeffizient.

Befindet man sich weit unterhalb $\Theta_p$, so richten sich die Kurven der Volumenmagnetostriktion mit wachsender Temperatur immer steiler auf. Oberhalb des Curie-Punktes wird die Steilheit immer geringer. Der Verlauf am und oberhalb des Curie-Punktes $\Theta_p$ läßt sich sehr gut an den Kurven der 28%igen Eisen-Nickellegierung verfolgen, die in Fig. 11 und 12 dargestellt sind. Die Magnetisierungskurven (Fig. 11) sind zunächst gekrümmt, werden jedoch mit wachsender Temperatur immer flacher. Bei $72^0$ ist die Kurve kaum noch gekrümmt. Bei noch höheren Temperaturen steigt die Magnetisierung linear mit $H$ an (paramagnetisches Gebiet). Betrachtet man die zugehörige Volumenmagnetostriktion (Fig. 12), so findet man, daß diese mit wachsender Temperatur immer mehr abnimmt, gleichzeitig fällt aber auf, daß die Kurven auch bei der höchsten Temperatur ($88{,}5^0$) noch gekrümmt sind, und zwar sind die Kurven für 76,5 und $88{,}5^0$ Parabeln zweiten Grades (die eingezeichneten Kreise geben den Verlauf einer mathematischen Pa-

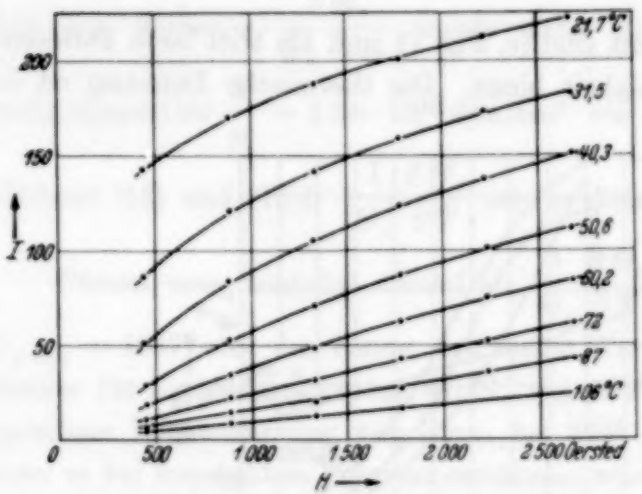



Fig. 11. Eisen — 28 % Nickel. Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur.

rabel wieder). Bei 62° weichen die Parabelpunkte noch von der gemessenen Kurve ab. Der Übergang zur Parabel erfolgt also zwischen 62 und 76,5°, in demselben Temperaturgebiet, in dem die Magnetisierungskurven geradlinig werden. Die auf Grund der Gleichung (17) [bezw. (17a)] gemachte Aussage, daß im paramagnetischen Gebiet für die Volumenmagnetostriktionskurve eine Parabel zweiten Grades zu erwarten ist, findet hier ihre experimentelle Bestätigung.

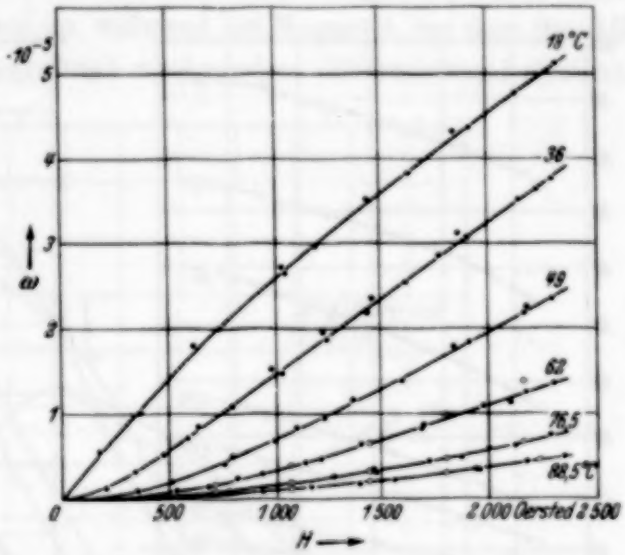



Fig. 12. Eisen — 28 % Nickel. Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion von der Temperatur.

Schließlich wurde noch eine Nickel-Kupferlegierung (Ni — 33% Cu) untersucht (Fig. 13, 14, 15), deren Curie-Punkt ebenfalls verhältnismäßig tief lag. Bei dieser Probe ist der Volumeneffekt ziemlich gering. Die Größe des magnetokalorischen Effektes konnte nicht mehr bestimmt werden, so daß sein Einfluß nicht bekannt ist. Trotz dieser Unsicherheit sollen die Meßergebnisse hier angegeben werden, weil aus dem Verhalten dieser Probe rein qualitativ wichtige Schlüsse gezogen werden können. Die Magnetisierungs- und Volumenmagnetostriktionskurven seien hier noch einmal wiedergegeben, weil sie das Verhalten in der Umgebung des Curie-Punktes gut zeigen. Hier sieht man auch, wie sich die Volumenmagnetostriktionskurve (Fig. 14) mit steigender Temperatur zunächst aufrichtet und dann wieder absinkt, während sich ihr Verlauf immer mehr dem einer Parabel nähert. Ein rein parabelförmiger Verlauf ist bei 76,7° noch nicht erreicht. Die Magnetisierungskurven (Fig. 13) zeigen auch, daß das paramagnetische Gebiet erst oberhalb 97° erreicht wird.

Betrachtet man die Kurve $\varkappa \frac{\partial \Theta_v}{\Theta_v \partial \omega}$ (Fig. 15), so findet man, daß dieser Wert mit fallender Temperatur stark absinkt. Die Verlängerung schneidet die Abszisse bei etwa — 2° C. Ist dieser extrapolierte Verlauf richtig, so muß man folgern, daß der Volumeneffekt bei dieser Temperatur verschwindet und bei tieferer Temperatur negativ wird. Eine experimentelle Prüfung dieser Aussage war bisher noch nicht möglich, sie soll aber versucht werden.

Die Vermutung, daß der Volumeneffekt sein Vorzeichen umkehren kann, wenn man die Temperatur ändert, liefert eine zwanglose Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Nickels. In einer früheren Arbeit[1]) wurde darauf hingewiesen, daß die Anomalie der thermischen Dehnung des Nickels in Widerspruch steht mit der Volumenmagnetostriktion. Dieser

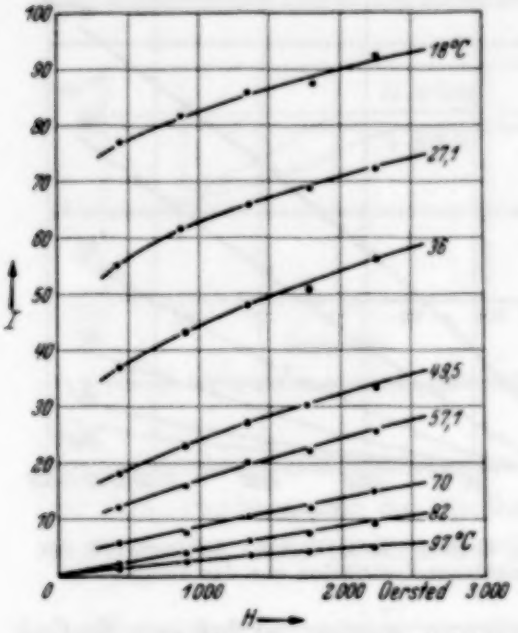



Fig. 13. Nickel — 33 % Kupfer. Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur.

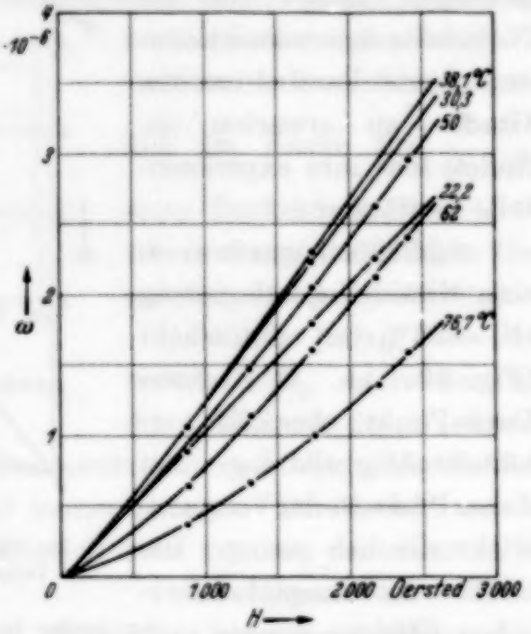



Fig. 14. Nickel — 33 % Kupfer. Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion von der Temperatur.

Widerspruch wird hinfällig, wenn die Volumenmagnetostriktion von Nickel zwischen der Zimmertemperatur und dem Curie-Punkt $\Theta_{p=1}$ ihr Vorzeichen wechselt. Auch hier müßte die Kurve für $\varkappa \frac{1}{\Theta_v} \frac{\partial \Theta_v}{\partial \omega}$ die Abszissenachse unterhalb 370° C schneiden. Vielleicht ist der Volumeneffekt des Nickels nur deshalb so klein, weil man bei Zimmertemperatur nicht weit vom Umkehrpunkt entfernt ist. Eine experimentelle Prüfung steht jedoch noch aus. Es sei darauf hingewiesen, daß die Entscheidung statt durch Messung des Volumeneffektes auch durch Messung der Längsmagnetostriktion im Sättigungsgebiet erfolgen könnte[2]).

*III. Schlußfolgerungen aus der Theorie der Curie-Punktsverschiebungen.*

Setzt man voraus, daß der Wert des Austauschintegrals eines Stoffes nur von der Gitterkonstante, jedoch nicht von der Temperatur abhängt,

[1]) M. Kornetzki, ZS. f. Phys. **97**, 662, 1935. — [2]) M. Kornetzki, ebenda **87**, 560, 1934.

so kann man durch Bestimmung von $\eta$ als Funktion der Temperatur einen Schluß ziehen auf den Verlauf des Austauschintegrals innerhalb des Bereiches der Gitterkonstante, der sich durch Temperaturänderung erzielen läßt. Da bei allen Stoffen aus dem Legierungssystem Fe-Ni-Co $\partial\omega/\partial H$ und damit $\eta$ positiv ist, steigt bei allen diesen Legierungen das Austauschintegral mit der Gitterkonstante an, während bei Magnetit, bei dem $\partial\omega/\partial H$ negativ ist, das Austauschintegral mit wachsendem Gitterabstand absinkt.

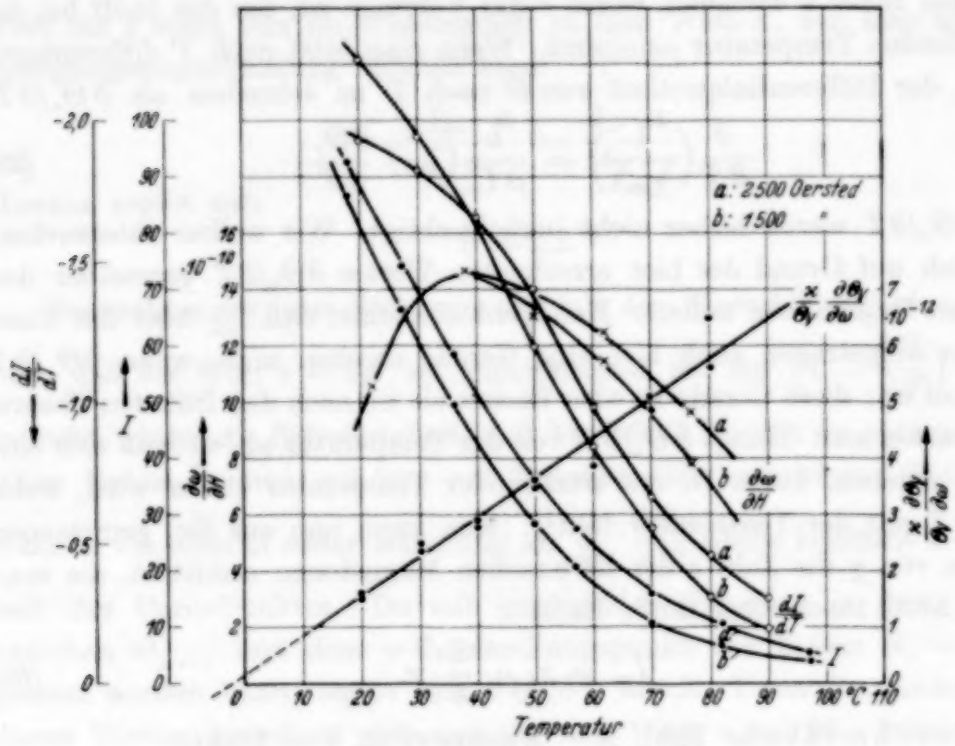



Fig. 15. Nickel — 33 % Kupfer.

Würde bei Nickel der Volumeneffekt bei höherer Temperatur wirklich sein Vorzeichen wechseln, so müßte man daraus schließen, daß bei der betreffenden Temperatur und der dann vorhandenen Gitterkonstante das Austauschintegral ein Maximum hat.

Es soll nun noch gezeigt werden, was für Folgerungen sich weiter aus der Theorie der Curie-Punktsverschiebung ziehen lassen. Es ist bekannt, daß die reziproke Suszeptibilität eines Ferromagnetikums über der Temperatur aufgetragen nach der Weisschen Theorie eine Gerade ergeben sollte, die die Abszisse im Curie-Punkt schneidet. Für $T > \Theta$ kann man die Gleichung (3) auch schreiben

$$\frac{I}{I_\infty} = \frac{\mu\,(H + N\,I)}{k\,T} \quad (\Omega'_0 = 1 \text{ gesetzt}). \tag{27}$$

Daraus ergibt sich unter Benutzung der Gleichung (4)

$$\frac{1}{\chi_{cm^3}} = \frac{k}{\mu I_\infty}(T - \Theta). \tag{28}$$

Es soll hier noch einmal hervorgehoben werden, daß diese bekannten Gleichungen unabhängig davon sind, ob $N$ konstant ist oder nicht. Wir denken uns alle diese Rechnungen bei konstanter Temperatur ausgeführt. Wir können also die Größen $N$ und $\Theta$ in den Gleichungen (21), (22) und (4) mit dem Index $v$ versehen, wobei $v$ das Volumen ist, das der Stoff bei der betreffenden Temperatur einnimmt. Wenn man jetzt nach $T$ differenziert, so ist der Differentialquotient von $\Theta$ nach $T$ zu schreiben als $\partial \Theta_v / \partial T$.

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\chi_{cm^3}}\right) = \frac{k}{\mu I_\infty}\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right). \tag{29}$$

$\partial \Theta_v / \partial T$ wurde bisher nicht berücksichtigt. Wir wollen untersuchen, was sich auf Grund des hier errechneten Wertes $\partial \Theta_v / \partial T$ gegenüber den früheren Ergebnissen ändert. Man sieht zunächst, daß $1/\chi$ über der Temperatur aufgetragen auch hier eine Gerade ergeben muß, wenn $\partial \Theta_v / \partial T$ konstant ist; diese Gerade ist aber flacher als sie nach den früheren Theorie zu erwarten war. Hängt $\partial \Theta_v / \partial T$ von der Temperatur ab, so muß sich eine Kurve ergeben, die z. B. mit wachsender Temperatur steiler wird, wenn $\partial \Theta_v / \partial T$ mit der Temperatur fällt[1]). Man kann nun aus den gemessenen Werten von $\chi$ die Zahl $z$ der Bohrschen Magnetonen ermitteln, die man jedem Atom zuschreiben muß. Es ist

$$I_\infty = z \cdot \mu \cdot \frac{L}{A} \cdot \gamma, \tag{30}$$

$L$ = Loschmidtsche Zahl, $A$ = Atomgewicht, $\gamma$ = Dichte.

Setzt man diesen Wert in Gleichung (23) ein, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\chi_{cm^3}}\right) = \frac{k \cdot A}{\mu^2 \cdot L \cdot \gamma \cdot z}\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right). \tag{31}$$

Erweitert man den Bruch mit $L$ und setzt $k \cdot L = R$ und $\mu \cdot L = M_B$, so ergibt sich

$$z = \frac{A \cdot R}{M_B^2 \cdot \gamma \dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{1}{\chi_{cm^3}}\right)}\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right). \tag{32}$$

Nun ist (für Eisen) $A = 56$,
$R = 8{,}3 \cdot 10^7$ (Gaskonstante),
$M_B = 5593$ (Bohrsches Magneton/Mol).

[1]) Die bei Eisen beobachtete Krümmung der $1/\chi$-Kurve dürfte also auf eine Änderung der Größe $\partial \Theta_v / \partial T$ in der Gegend des Curie-Punktes zurückzuführen sein. Siehe unten.

$\chi_{cm^3}/\gamma$ ergibt sich experimentell zu

$$\frac{\chi_{cm^3}}{\gamma} = \frac{0{,}04}{T - 1047},$$

$$\gamma \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\chi_{cm^3}}\right) = \frac{1}{0{,}04}.$$

Ohne das Korrektionsglied $\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)$ ergibt sich hier $z = 5{,}9$. Dieser Wert für $z$ steht nun im Widerspruch zu dem Wert $z'$, den man aus der Sättigungsmagnetisierung ableiten kann:

$$z' = \frac{I_\infty \cdot A}{L \cdot \mu \cdot \gamma} = \frac{I_\infty \cdot A}{M_B \cdot \gamma}. \tag{33}$$

Hieraus ergibt sich

$$z' = 2{,}2.$$

Betrachten wir jetzt Gleichung (26) mit dem Korrektionsglied, so zeigt sich, daß der Wert $z = 5{,}9$ zu multiplizieren ist mit $\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)$. Nun entsteht wieder die Schwierigkeit, daß wir $\partial \Theta_v/\partial T$ nicht im paramagnetischen Gebiet kennen, sondern auf Extrapolation angewiesen sind. Wir nehmen wie oben in erster Näherung an, $\frac{1}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial T}$ bliebe konstant bis oberhalb des Curie-Punktes. Da mit genügender Näherung in dem Gebiet zwischen $\Theta_{p=1}$ und dem $\gamma$-Umwandlungspunkt des Eisens $\Theta_v = \Theta_{p=1}$ gesetzt werden kann, ergibt sich $\partial \Theta_v/\partial T \approx 0{,}5$. Unter Zugrundelegung dieses Wertes berechnet sich aus (32) ein Wert $z = 2{,}95$. Dieser Wert stimmt zwar mit $z'$ noch nicht überein, er liegt ihm aber wesentlich näher. Eine genaue Übereinstimmung ist auf Grund der Unsicherheit von $\partial \Theta_v/\partial T$ nicht zu erwarten. Wie man sieht, müßte $\partial \Theta_v/\partial T = 0{,}63$ sein, damit $z = z'$ wird. Die Vorstellung der Curie-Punktsverschiebung erweist sich also hier als sehr brauchbar, um die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen zu beheben.

Für die Größe des Weissschen Faktors wird bisher der Wert 3500 für Eisen angegeben (s. z. B. R. Becker, Theorie der Elektrizität, Band 2, Seite 168). $N$ wird dabei aus der bekannten Gleichung

$$\chi_g = \frac{\Theta}{\gamma \cdot N\,(T - \Theta)}, \tag{34}$$

berechnet. Setzt man hier die schon oben angegebene Größe von $\chi_g = \chi_{cm^3}/\gamma$ ein, so findet man für $N$ den oben angegebenen Wert.

Wir müssen auf Grund unserer Überlegungen diese Gleichung schreiben

$$\gamma \chi_g = \chi_{cm^3} = \frac{\Theta_v}{N_v (T - \Theta_v)}, \tag{35}$$

oder

$$\frac{1}{\chi_{cm^3}} = \frac{N_v (T - \Theta_v)}{\Theta_v}. \tag{36}$$

Nun kann man, da sich die Größen $N_v$ und $\Theta_v$ prozentual gleich ändern, für das Verhältnis z. B. den Wert bei der Curie-Temperatur einsetzen. Es ist also

$$\frac{N_v}{\Theta_v} = \frac{N_{(p=1)}}{\Theta_{p=1}}\,^{1}). \tag{37}$$

Ferner ist

$$T - \Theta_v = T - \Theta_{p=1} - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}(T - \Theta_{p=1}), \tag{38}$$

unter Verwendung von (37) und (38) wird aus (36)

$$\frac{1}{\chi_{cm^3}} = \frac{N_{(p=1)}}{\Theta_{p=1}}(T - \Theta_{p=1})\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right). \tag{39}$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Gleichung (28), wobei dort $\Theta$, wie schon oben gesagt, durch $\Theta_v$ zu ersetzen ist. Rechnet man $N$ aus (39) aus, so ergibt sich, wenn man $\partial \Theta_v / \partial T$ wieder gleich 0,5 setzt $N_{(p=1)} = 7000$.

Sieht man den oben aus der Bedingung $z = z'$ berechneten Wert $\partial \Theta_v / \partial T = 0{,}63$ als richtig an, so ergibt sich $N_{(p=1)} = 9500$.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß die Formel des magnetokalorischen Effektes ebenfalls durch die Curie-Punktsverschiebung verändert wird. Die Rechnung soll hier kurz durchgeführt werden. Wir gehen aus von der thermodynamischen Gleichung

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + H\,\mathrm{d}I \tag{40}$$

[siehe z. B. R. Becker (l. c.), S. 172].

$U$ = Energieinhalt von 1 cm³.
$S$ = Entropie von 1 cm³.

Löst man diese Gleichung nach $\mathrm{d}S$ auf und führt dann $T$ und $I$ als unabhängige Variable ein, so ergibt sich

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_I \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T - H\right)\mathrm{d}I. \tag{41}$$

---

[1]) Der Index ($p = 1$) bei $N$ soll andeuten, daß es sich um den Wert von $N$ beim gewöhnlichen Curie-Punkt $\Theta_{p=1}$ handelt. Man kann nicht einfach sagen $N$ beim Druck $p = 1$, denn $N_{p=1}$ ist noch eine Temperaturfunktion, während $\Theta_{p=1}$ eine bestimmte Zahl ist (nämlich die Temperatur des Verschwindens der spontanen Magnetisierung beim Druck $p = 1$).

Aus der Integrabilitätsbedingung dieser Gleichung folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I}\right)_T = H - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I. \tag{42}$$

Aus (41) und (42) ergibt sich, wenn man noch berücksichtigt, daß $(\partial U/\partial T)_I$ die spezifische Wärme bei konstanter Magnetisierung $c_I$ ist,

$$T\,\mathrm{d}S = c_I\,\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \mathrm{d}I. \tag{43}$$

Da hier $\mathrm{d}S = 0$ zu setzen ist, ergibt sich

$$\mathrm{d}T = \frac{T}{c_I}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I \mathrm{d}I, \tag{44}$$

$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}T)_I$ kann man aus Gleichung (3) bestimmen. Man erhält durch Differentiation

$$\mathrm{d}I = I_\infty \cdot \mathfrak{L}' \cdot \left(\frac{\mu}{kT}\mathrm{d}H - \frac{\mu(H + N_v I)}{kT^2}\mathrm{d}T + \frac{\mu N_v}{kT}\mathrm{d}I + \frac{\mu I}{kT}\mathrm{d}N_v\right). \tag{45}$$

Damit $\mathrm{d}I$ gleich Null wird, muß sein

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_I = \frac{1}{T}\left(H + N_v I - T I \frac{\partial N_v}{\partial T}\right). \tag{46}$$

Unterhalb des Curie-Punktes kann man $H$ gegenüber den anderen Klammerausdrücken vernachlässigen, vorausgesetzt, daß $\frac{T}{N_v}\frac{\partial N_v}{\partial T}$ nicht sehr nahe bei 1 liegt. Dann ist unter Benutzung von (13)

$$\mathrm{d}T = \frac{N_v}{2c_I}\left(1 - \frac{T}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)\mathrm{d}I^2 \quad (T < \Theta_{p=1}). \tag{47}$$

Oberhalb des Curie-Punktes gilt

$$\chi_{\mathrm{em}^3} = \frac{I}{H} = \frac{\Theta_v}{N_v (T - \Theta_v)}. \tag{48}$$

Aus (44), (46) und (48) folgt

$$\mathrm{d}T = \frac{N_v \cdot T}{2c_I \cdot \Theta_v}\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)\mathrm{d}I^2 \quad (T > \Theta_{p=1}). \tag{49}$$

Man sieht, daß die Formeln bis auf den Faktor $\left(1 - \frac{T}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)$ bzw. $\left(1 - \frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right)$ mit den früheren Formeln übereinstimmen. Dieser Faktor hat zur Folge, daß man aus den Messungen des magnetokalorischen Effektes ebenfalls ein größeres $N$ erhält, als aus den alten Formeln. Dieser Faktor kann aber außerdem noch eine Wirkung haben, die nach den alten Formeln

kaum erklärlich ist. Bei der 30%igen Eisen-Nickellegierung wurde gezeigt, daß der Verlauf von $\frac{1}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial T}$ in der Gegend des Curie-Punktes $\Theta_{p=1}$ nicht glatt ist, sondern daß auf Grund der dort vorhandenen ungleichmäßigen thermischen Dehnung ein Buckel auftreten kann. Setzen wir

$$N' = N_v\left(1 - \frac{T}{\Theta_v}\frac{\partial \Theta_v}{\partial T}\right), \quad (T \approx \Theta_v),$$

so hat auch $N'$ als Funktion von $T$ eine Anomalie in der Gegend des Curie-Punktes. $N'$ ist aber der Weisssche Faktor, der sich nach der alten Formel aus dem magnetokalorischen Effekt berechnet, weil dort das Korrektionsglied fehlt. Nun hat Potter[1]) bei Eisen den Verlauf des magnetokalorischen Effektes am Curie-Punkt untersucht und gefunden, daß der Weisssche Faktor dort nicht konstant ist. Es ist sicher, daß Eisen wie die anderen ferromagnetischen Metalle in der Gegend des Curie-Punktes eine ungleichmäßige thermische Dehnung hat[2]). Der von Potter gefundene Effekt dürfte wahrscheinlich durch diese Anomalie der thermischen Dehnung seine Erklärung finden.

*Zusammenfassung.*

1. Zeigt ein ferromagnetischer Stoff eine Volumenmagnetostriktion im Gebiet der technischen Sättigung, so ändert sich auch seine spontane Magnetisierung mit dem Druck. Zur Erklärung dieser Magnetisierungsänderung wird angenommen, daß der Weisssche Faktor $N$ und damit der Curie-Punkt vom Volumen des Stoffes abhängt. Da eine Erwärmung des Materials ebenfalls sein Volumen ändert, wird ein Curie-Punkt $\Theta_v$ definiert, der sich bei Erwärmung bei konstantem Volumen ergibt. Eine Gleichung wird angegeben, die es gestattet, aus meßbaren Größen die Verschiebung des Curie-Punktes mit dem Volumen auszurechnen. Die Verschiebung des Curie-Punktes mit dem Volumen läßt sich umrechnen in eine Änderung des Austauschintegrals mit der Gitterkonstante.

Die Theorie läßt erwarten, daß der Volumeneffekt im paramagnetischen Gebiet quadratisch mit der Feldstärke ansteigt.

2. Der Volumeneffekt wird im Temperaturbereich von 20 bis 90° C an Eisen, Eisen–30% Nickel, Eisen–28% Nickel und Nickel–33% Kupfer gemessen. Aus den Meßwerten wird die Verschiebung des Curie-Punktes $\Theta_v$ mit dem Volumen und der Temperatur berechnet. Die Größe $\partial \Theta_v/\partial T$ liegt bei Eisen und den Eisen-Nickellegierungen etwa bei 0,5 bis 0,3. Das

[1]) H. H. Potter, Proc. Roy. Soc. London Nr. 146, S. 362, Sept. 1934. — [2]) H. Esser u. G. Müller, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 7, 265, 1933.

Austauschintegral muß bei Eisen seinen Wert verdoppeln, wenn die Gitterkonstante um 2% ansteigt. Der Verlauf bei der Nickel-Kupferlegierung läßt den Schluß zu, daß der Volumeneffekt bei etwa $-2^{0}$ C sein Vorzeichen wechselt. Es wird vermutet, daß ein ähnlicher Vorzeichenwechsel der Volumenmagnetostriktion bei Nickel für die Unstimmigkeit verantwortlich ist, die zwischen dem Vorzeichen der Volumenmagnetostriktion bei Zimmertemperatur und der Anomalie der thermischen Dehnung besteht. Die Vermutung, daß der Volumeneffekt im Gebiet oberhalb des Curie-Punktes quadratisch in der Feldstärke sei, wird durch das Experiment bestätigt.

3. Berechnet man die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\chi}\right)$ im Gebiet $T > \Theta$, so ergibt sich gegenüber den früheren Weissschen Formeln ein Korrektionsglied $(1 - \partial\Theta_{v}/\partial T)$. Berechnet man aus $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\chi}\right)$ die Zahl der Magnetonen pro Atom, so erhält man bei Berücksichtigung des Korrektionsgliedes eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit der aus der Sättigungsmagnetisierung berechneten Magnetonenzahl. Der Weisssche Faktor $N$ berechnet sich bei Berücksichtigung des Korrektionsgliedes zu etwa 7000 in der Gegend des Curie-Punktes. Die Formel des magnetokalorischen Effektes erhält ebenfalls ein Korrektionsglied. Dieses erscheint geeignet, um die von Potter gefundene Änderung des aus den alten Formeln berechneten Weissschen Faktors in der Gegend des Curie-Punktes zu erklären.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Becker im Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für seine Unterstützung. Auch danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir für die Durchführung ein Forschungsstipendium bewilligte. Ferner danke ich den Herren Dr. A. Küssmann von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und W. Döring, die, sei es durch Überlassung von Material, sei es durch kritische Diskussionen, die Arbeit förderten. Für die Überlassung der Oszillographenschleife bin ich Herrn Prof. Keinath von der Firma Siemens & Halske zu Dank verpflichtet.

*Berlin-Charlottenburg*, im September 1935.

# Rayleighsche Streuung harter Strahlung an schweren Atomen.

Von **W. Franz** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

**Die Rayleighsche Streuung darf auch für härteste $\gamma$-Strahlung nicht ganz vernachlässigt werden; die gesamte kohärente Streuung der $\gamma$-Strahlung von ThC″ ($\lambda = 4{,}7$ X-E.) an Blei beträgt etwa ein Prozent der Klein-Nishina-Streuung.**

## *§ 1. Auswertung der allgemeinen Streuformel.*

Nach der allgemeinen Streuformel in der Gestalt, wie ich sie in einer früheren Arbeit[1]) angeschrieben habe, ist das Vektorpotential der *kohärenten* Streustrahlung eines Diracschen Elektrons gegeben durch

$$\mathfrak{A}_{aa} = \frac{e^2}{R}\cdot e^{-2\pi i\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)} \cdot \sum_N \left\{ \frac{\int \bar{u}_a\cdot i\gamma\cdot u_N\cdot e^{-2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}\,\mathrm{d}\tau\cdot\int \bar{u}_N\cdot(i\gamma,\mathfrak{a})\cdot u_a\cdot e^{2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}\mathrm{d}\tau}{E_a-E_N+h\nu} + \frac{\int \bar{u}_a\cdot(i\gamma\mathfrak{a})\cdot u_N\cdot e^{2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}\,\mathrm{d}\tau\cdot\int \bar{u}_N\cdot i\gamma\cdot u_a\cdot e^{-2\pi i\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}\,\mathrm{d}\tau}{E_a-E_N-h\nu}\cdot \right\} \tag{1}$$

Wir wollen dies auswerten unter Vernachlässigung der Größen $\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^2\cdot\frac{E_0}{h\nu}$ und $\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^2$ gegen 1. Zu diesem Zweck denken wir den Anfangszustand fourierentwickelt ($\bar{u}_a = \int e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r})}\cdot\bar{a}(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}\mathfrak{p}$) und führen dann wie in I, § 3 die Summation über die Zwischenzustände aus:

$$\mathfrak{A}_{aa} = \frac{e^2}{R}\cdot e^{-2\pi i\nu\left(t-\frac{R}{c}\right)} \cdot\int \mathrm{d}\mathfrak{p}\cdot\bar{a}(\mathfrak{p})\left\{ \int \mathrm{d}\tau\, e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\mathfrak{p}-\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}-\mathfrak{e}'),\,\mathfrak{r}\right)} \frac{i\gamma\cdot\left((E_a-V+h\nu)\gamma_4+E_0-i(c\mathfrak{p}+h\nu\mathfrak{e},\gamma)\right)\cdot(i\gamma\mathfrak{a})\cdot u_a}{(E_a-V+h\nu)^2-E_0^2-(c\mathfrak{p}+h\nu\mathfrak{e}')^2} + \int \mathrm{d}\tau\, e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\mathfrak{p}-\frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}-\mathfrak{e}'),\,\mathfrak{r}\right)} \frac{(i\gamma\mathfrak{a})\left((E_a-V-h\nu)\gamma_4+E_0-i(c\mathfrak{p}-h\nu\mathfrak{e}',\gamma)\right)\cdot i\gamma\cdot u_a}{(E_a-V-h\nu)^2-E_0^2-(c\mathfrak{p}-h\nu\mathfrak{e})^2}\cdot \right\} \tag{2}$$

[1]) W. Franz, ZS. f. Phys. **95**, 652, 1935, im folgenden als I zitiert.

Wegen des Faktors $\bar{a}(\mathfrak{p})$ tragen nur Gebiete $|c\mathfrak{p}| \sim \alpha E_0$ zu den Integralen bei. Deswegen darf $|c\mathfrak{p}|$ gegen $h\nu$ vernachlässigt werden; ebenso vernachlässigen wir $(E_a - V)^2 - E_0^2$ gegen $h\nu\,(E_a - V)$ und erhalten dann:

$$\mathfrak{A}_{aa} = \frac{e^2}{R} \cdot e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{R}{c}\right)}$$

$$\cdot \int \mathrm{d}\mathfrak{p} \cdot \bar{a}(\mathfrak{p}) \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\int \mathrm{d}\tau \, \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\tau)} \cdot i\gamma \cdot \big((E_a - V + h\nu)\gamma_4 + E_0 - h\nu \cdot i(\mathfrak{e}\mathfrak{p})\big)(i\gamma\mathfrak{a}) \cdot u_a \cdot e^{2\pi i \frac{\nu}{c}(\mathfrak{e} - \mathfrak{e}', \tau)}}{2h\nu\,(E_a - V - c\,\mathfrak{p}\,\mathfrak{e})} \\ \displaystyle + \int \mathrm{d}\tau \, \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\tau)} (i\gamma\mathfrak{a})\big((E_a - V - h\nu)\gamma_4 + E_0 + h\nu \cdot i(\mathfrak{e}\gamma)\big) \cdot i\gamma \cdot u_a \cdot e^{2\pi i \frac{\nu}{c}(\mathfrak{e} - \mathfrak{e}', \tau)}}{-2h\nu\,(E_a - V - c\,\mathfrak{p}\,\mathfrak{e})} \cdot \end{array} \right\} \quad (3)$$

(Im langsam veränderlichen Teil des Integranden haben wir $\mathfrak{e}'$ durch $\mathfrak{e}$ ersetzt, weil für harte Primärstrahlung die gesamte kohärente Streuung in einen sehr kleinen Winkelbereich $\mathfrak{e}' \approx \mathfrak{e}$ fällt.) Wir lassen noch $c\mathfrak{p}\mathfrak{e}$ in den Nennern fort, was eine Vernachlässigung von $(\alpha Z/n)^2$ gegen 1 bedeutet. Im Spinmittel wird[1])

$$\left. \begin{array}{ll} \overline{\bar{u}_a \cdot i\gamma \cdot \gamma_4 \cdot (i\gamma\mathfrak{a})\, u_a} & = \overline{\bar{u}_a\,(i\gamma\mathfrak{a})\,\gamma_4 \cdot i\gamma \cdot u_a} = \bar{u}_a \gamma_4 u_a \cdot \mathfrak{a}; \\ \overline{\bar{u}_a \cdot i\gamma \cdot (i\mathfrak{e}\gamma)\,(i\gamma\mathfrak{a})\, u_a} & = i\,[\mathfrak{a}\mathfrak{e}]\,\bar{u}_a \tau\, u_a; \\ \overline{\bar{u}_a\,(i\gamma\mathfrak{a})\,(i\gamma\mathfrak{e})\, i\gamma\, u_a} & = -\,i\,[\mathfrak{a}\mathfrak{e}]\,\bar{u}_a \tau\, u_a. \end{array} \right\} \quad (4)$$

Wenn wir nach der Spinmittelung die beiden Ausdrücke addieren, ergibt sich $(E_a - V \approx E_0)$:

$$\mathfrak{A}_{aa} = \frac{e^2}{R E_0} \cdot e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{R}{c}\right)} \cdot \mathfrak{a} \cdot \int \bar{u}_a \gamma_4 u_a \cdot e^{2\pi i \frac{\nu}{c}(\mathfrak{e} - \mathfrak{e}', \tau)} \, \mathrm{d}\tau. \quad (5)$$

Die kohärente Streuung eines Atoms mit mehr Elektronen bestimmt sich durch den Atomformfaktor

$$A = \sum \int \bar{u}_a \gamma_4 u_a \cdot e^{2\pi i \frac{\nu}{c}(\mathfrak{e} - \mathfrak{e}', \tau)} \, \mathrm{d}\tau. \quad (6)$$

$\bar{u}_a \gamma_4 u_a$ ist die Dichte des einzelnen Elektrons. Die Summe $\Sigma$ erstreckt sich über alle Elektronen des Atoms.

Die bekannte Formel

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{R^2 E_0^2} \cdot [\mathfrak{a}\mathfrak{e}']^2 \cdot A^2 \quad (7)$$

gilt also nicht nur für $h\nu \ll E_0$ (unter dieser Voraussetzung war sie bisher abgeleitet), sondern auch für beliebig große $h\nu$.

---

[1]) Siehe W. Franz, Zur Methodik der Dirac-Gleichung, Münchener Ber., Nov. 1935.

### § 2. *Anwendung auf das Thomas-Fermi-Atom.*

Für das Thomas-Fermi-Atom der Kernladung $Z$ erhält man nach (6):

$$A = Z \cdot \int_0^\infty x^{-1/2} \cdot \varphi^{3/2} \cdot \frac{\sin u x}{u}; \tag{8}$$

mit $u = (b/\lambda) \sin \vartheta/2$, $b = 5{,}90 \cdot Z^{-1/3}$ Å.

$\varphi(x)$ ist die Fermische Funktion[1]). Die Größen $A/Z$ und $(A/Z)^2$ als Funktion von $u$ sind von Debye[2]) angegeben worden, jedoch nur für den Bereich $0 \leqq u \leqq \pi$. Zur Berechnung der Streuung sehr harter Primärstrahlung reicht dies nicht aus. Deswegen berechnen wir die asymptotische Formel für große $u$. Sie ergibt sich aus der Entwicklung der Fermischen Funktion $\varphi(x)$ im Punkte $x = 0$

$$\varphi = 1 - 1{,}589\, x + \tfrac{4}{3} x^{3/2} \ldots \text{ [nach Baker[3])]} \tag{9}$$

zu

$$\frac{A}{Z} = \frac{1}{u} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2u}} \left(1 - \frac{1{,}19}{u} \cdots\right). \tag{10}$$

Diese Formel ist erst von $u \approx 2\pi$ ab brauchbar. Wir verbinden den Endpunkt der Debyeschen mit dem Punkte $u = 2\pi$ der asymptotischen Kurve (siehe Fig. 1) durch eine glatte Linie (punktiert), deren genauer Verlauf den Wert des Streustrahlungskoeffizienten nur wenig beeinflußt.

Der kohärente Streustrahlungskoeffizient wird ($[\mathfrak{a}\mathfrak{c}']^2 \approx 1$)

$$\sigma_{\text{coh}} = 2\pi \cdot \frac{e^4}{E_0^2} \int_{-1}^{1} A^2 \, \mathrm{d}(\cos\vartheta). \tag{11}$$

Führt man $u$ als Integrationsvariable ein, dann entsteht

$$\sigma_{\text{coh}} = 2\pi \cdot \frac{e^4}{E_0^2} \cdot 2 \cdot \left(\frac{\lambda}{b}\right)^2 \cdot \int_0^{b/\lambda} A^2 \, u \, \mathrm{d}u. \tag{12}$$

Für sehr harte Strahlung ($\lambda < 0{,}2$ Å) ist die obere Grenze der Integration größer als $2\pi$, so daß man $\int_{2\pi}^{b/\lambda}$ nach der asymptotischen Formel berechnen darf. Wegen

$$\int_0^{2\pi} \left(\frac{A}{Z}\right)^2 u \, \mathrm{d}u = 0{,}6; \quad \int_{2\pi}^{b/\lambda} \left(\frac{A}{Z}\right)^2 u \, \mathrm{d}u = 0{,}2 - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\lambda}{b}$$

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928. — [2]) P. Debye, Phys. ZS. **31**, 419, 1930. — [3]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 630, 1930.

wird

$$\sigma_{\mathrm{coh}} = 2\pi \cdot \frac{e^4 Z^2}{E_0^2} \cdot 2 \cdot \left(\frac{\lambda}{b}\right)^2 \left(0{,}8 - \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\lambda}{b}\right) \tag{13}$$

oder mit

$$\frac{b}{\lambda} = Z^{-1/3} \cdot \frac{5{,}90}{0{,}0242} \cdot \frac{h\nu}{E_0}$$

$$\sigma_{\mathrm{coh}} = 2\pi \frac{e^4 Z}{E_0^2} \cdot \left(\frac{E_0}{h\nu}\right)^2 Z^{5/3} \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-5} \left(1 - 0{,}006 \cdot Z^{1/3} \cdot \frac{E_0}{h\nu}\right). \tag{13a}$$

Zum Vergleich schreiben wir den Klein-Nishinaschen Streustrahlungskoeffizienten an:

$$\sigma_{KN} = 2\pi \cdot \frac{e^4 Z}{E_0^2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{E_0}{h\nu}$$

$$\cdot \left( \frac{1 - \frac{3}{4}\frac{E_0}{h\nu} - \frac{3}{4}\left(\frac{E_0}{h\nu}\right)^2}{1 + \frac{E_0}{2h\nu}} + \frac{E_0}{4h\nu} \cdot \frac{1 + \frac{E_0}{h\nu}}{\left(1 + \frac{E_0}{2h\nu}\right)^3} + \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{E_0}{h\nu}\right)^2 \log\left(1 + \frac{2h\nu}{E_0}\right) \right). \tag{14}$$

Für $h\nu \gg E_0$ wird

$$\frac{\sigma_{\mathrm{coh}}}{\sigma_{KN}} = 2{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot Z^{5/3} \cdot \frac{E_0}{h\nu}. \tag{15}$$

In Fig. 2 ist nach Formel (13) und (14) $\frac{\sigma_{\mathrm{coh}}}{\sigma_{KN}} \cdot 10^2$ für ThC'' ($h\nu = 5{,}2 \cdot E_0$) als Funktion der Kernladung $Z$ aufgetragen.

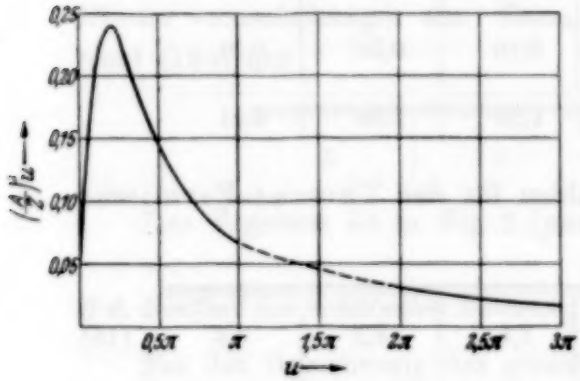



Fig. 1.

$\left(\frac{A}{Z}\right)^2 u$ nach Debye ($0 \leqq u \leqq \pi$) und nach der assymptotischen Formel ($2\pi \leqq u \leqq 3\pi$).

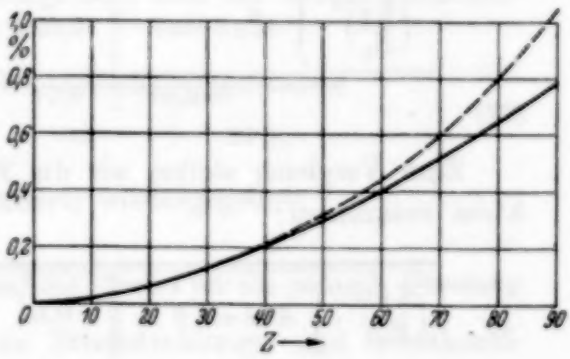



Fig. 2.

$\sigma_{\mathrm{coh}}/\sigma_{KN}$ des Thomas-Fermi-Atoms für ThC''. – – – relativistisch korrigiert nach § 3.

## § 3. *Relativitätskorrekturen.*

Bei der vorhergehenden Rechnung wurde $(\alpha Z/n)^2$ gegen 1 vernachlässigt. Für die $K$-Elektronen schwerer Elemente ist diese Vernachlässigung sehr beträchtlich, da für diese $(\alpha Z/n)^2 \approx \frac{1}{2}$ wird. Für die höheren Schalen

ist der Fehler wegen des Faktors $1/n^2$ wesentlich kleiner. Um den Einfluß der Relativitätskorrekturen auf die gesamte kohärente Streuung abzuschätzen, müssen wir uns einen Überblick über den Beitrag der einzelnen Schalen verschaffen. Wir zerlegen den Atomformfaktor $A$ in $A_{1s} + A_{2s} + A_{2p} + \cdots$ und entsprechend

$$\int_{-1}^{1} A^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta = \int (A_{1s}^2 + A_{2s}^2 + A_{2p}^2 + A_{3s}^2 + A_{3p}^2 + A_{3d}^2 + \cdots) \, \mathrm{d}\cos\vartheta. \quad (16)$$

Durch die Punkte sind die Beiträge der übrigen Elektronen sowie die gemischten Glieder angedeutet. Mit den Schrödingerschen Eigenfunktionen ergibt sich die folgende Tabelle:

| $Z =$ | 40 | 60 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{1s}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,23 | 0,51 | 0,91 | 1,15 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{2s}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,11 | 0,27 | 0,49 | 0,63 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{2p}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,13 | 0,30 | 0,55 | 0,71 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{3s}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,001 | 0,004 | 0,008 | 0,01 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{3p}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,014 | 0,039 | 0,078 | 0,102 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A_{3d}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ | 0,023 | 0,10 | 0,22 | 0,31 |
| Summe: | 0,51 | 1,22 | 2,26 | 2,91 |

(17)

Zum Vergleich stellen wir die Zahlen für das Thomas-Fermische Atom zusammen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot \int A^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta =$ | 0,53 | 1,54 | 3,3 | 4,6 |

(18)

Wie zu erwarten, ist die Summe in (17) etwas kleiner als (18); dies ist hauptsächlich auf das Fehlen der höheren quadratischen Glieder zurückzuführen. Die gemischten Glieder sind ziemlich klein; das wichtigste von diesen ist:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot 2 \cdot \int A_{2s} A_{2p} \, \mathrm{d}\cos\vartheta =$ | 0,068 | 0,16 | 0,30 | 0,38 |

(19)

Der Beitrag der $K$-Elektronen ist mit $\int A_{1s}^2 \, \mathrm{d}\cos\vartheta$ beinahe vollständig berücksichtigt.

Die Ausdrücke $B = \int \mathrm{d}\cos\vartheta \, (\int \bar{u}_a \gamma_4 u_a \cdot e^{2\pi i \frac{\nu}{c}(\mathfrak{e}-\mathfrak{e}', \mathfrak{r})} \mathrm{d}\tau)^2$ und

$$C = \int \mathrm{d}\cos\vartheta \left( E_0 \cdot \int \frac{\bar{u}_a \gamma_4 u_a}{E_a - V} \cdot e^{\cdots} \mathrm{d}\tau \right)$$

mit den Diracschen Eigenfunktionen geben ein Bild von dem Verlauf der Relativitätskorrekturen. Man erhält angenähert:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot B_{1s} =$ | 0,25 | 0,64 | 1,36 | 1,84 |
| $\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)^2 \cdot C_{1s} =$ | 0,25 | 0,61 | 1,06 | 1,60 |

(21)

In $C$ fehlt gegenüber (3) noch der Faktor $\dfrac{1}{1 - \dfrac{c\,(\mathfrak{p}\,\mathfrak{e})}{E_a - V}}$; seine Berücksichtigung brächte vermutlich eine Vergrößerung der Ausdrücke $C_{1s}$, welche jedoch die Differenz zwischen $B_{1s}$ und $C_{1s}$ kaum auszugleichen vermag.

Die prozentuale Relativitätskorrektur für die $L$-Elektronen setzen wir als ein Viertel der Korrektur für $K$ an, die Korrektur der übrigen Glieder vernachlässigen wir. Dann vergrößert sich der Streustrahlkoeffizient (13a) um

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5 | 9 | 12 | 16 % |

(22)

Das Ergebnis ist in Fig. 2 (punktiert) wiedergegeben.

### *§ 4. Einfluß der kohärenten Streuung auf die Formel für die gesamte Streuung.*

Bei der Berechnung des gesamten Streustrahlungs- und Streukoeffizienten in I wurde auf das etwaige Vorhandensein einer kohärenten Streuung keine Rücksicht genommen; vielmehr wurden die Rayleighschen Anteile des Vektorpotentials inkohärent überlagert. Die dortige Streuformel ist daher folgendermaßen zu korrigieren: Der durch die inkohärente Überlagerung der Rayleighschen Anteile entstandene Beitrag

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{2\pi e^4}{E_0^2} \cdot \left(\frac{E_0^2}{h\nu}\right)^2 x$ | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 1,1 |

(23)

ist abzuziehen und statt dessen die kohärente Streustrahlung (nach Fig. 2) zu addieren. Für sehr große Frequenzen kann diese Korrektur vernachlässigt werden, jedoch noch nicht für $\gamma$-Strahlen ($h\nu \leqq 5{,}2\, E_0$). In Fig. 3 und 4 ist die prozentuale Abweichung von der Klein-Nishina-Formel für $h\nu/E_0 = 3,\ 4,\ 5{,}2,\ 10$ wiedergegeben. Die Abweichungen sind negativ,

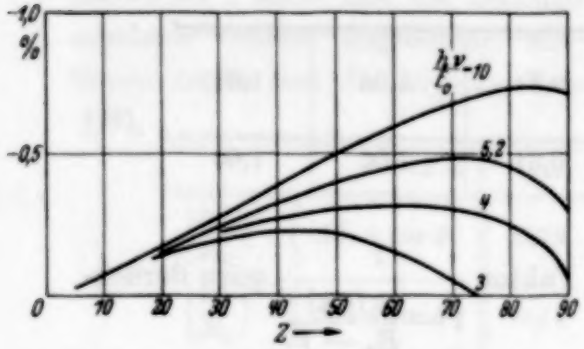



Fig. 3. Abweichung des Streustrahlungskoeffizienten von der Klein-Nishina-Formel.

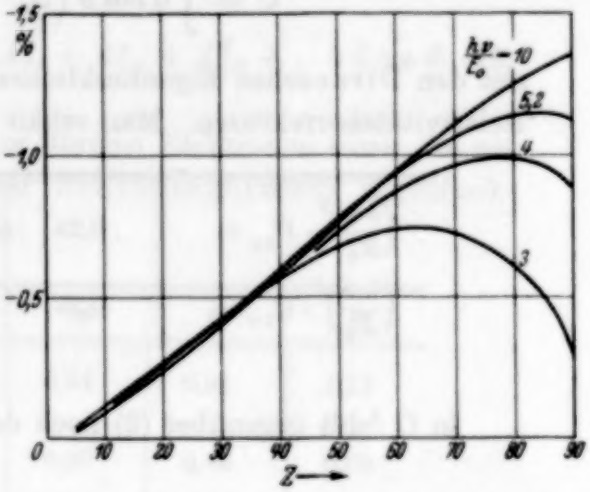



Fig. 4. Abweichung des Streukoeffizienten von der Klein-Nishina-Formel.

jedoch nicht so groß wie in I (Fig. 2 und 3) angegeben. In Anbetracht der neuerdings erzielten experimentellen Genauigkeit kommt diese Abweichung gerade noch in Betracht.

Die für § 3 und für Formel (23) benötigten Integrationen wurden von Herrn Gerd Burkhardt ausgeführt, wofür ich ihm bestens danke.

*München*, Institut für theoretische Physik.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

# Elektronenoptische Abbildungen von emittierenden Drähten.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **H. Mahl** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935.)

Über elektronenoptische Abbildungen von Drähten mit einer Elektronenlinse wird berichtet. Die benutzte besonders einfache Anordnung enthält eine hinter dem Draht angebrachte Platte mit geeignetem negativen Potential, wodurch die durch den Draht verursachte Zylinderlinse weitgehend beseitigt wird. Die Abbildung eines Wolframdrahtes wird mit dem Lichtbild verglichen und es werden Bilder von thoriertem Wolfram und thorierten Molybdändrähten gegeben.

Eine elektronenoptische Abbildung von Drähten ist bisher nicht gelungen, obwohl es an Versuchen nicht gefehlt hat[1]). Infolge der Beeinflussung des Beschleunigungsfeldes durch die zylindrische Form des Drahtes wird der Abbildungslinse eine Zylinderlinse überlagert und damit das Bild verzerrt. Außerdem wird die Abbildung durch Elektronen, die aus der Rückseite des Drahtes austreten, gestört.

Will man die Drähte elektronenoptisch einwandfrei abbilden, so muß man zunächst die störende Zylinderlinse vor dem Objekt beseitigen, d. h. die Potentialflächen vor dem Draht möglichst ebnen. Das wird man durch Anwendung geeignet aufgeladener Hilfselektroden zu erreichen suchen. Es zeigt sich, daß eine auf bestimmtes negatives Potential geladene Platte hinter dem Draht bereits diese Aufgabe erfüllt, wobei außerdem noch der Elektronenaustritt aus der Drahtrückseite verhindert und damit eine Störung durch diese Elektronen vermieden wird.

Den Einfluß verschiedener Potentiale[2]) der Hilfselektrode auf die Gestaltung des Potentialfeldes zeigt Fig. 1. Während bei gleichem Potential von Draht und Platte[3]) (Fig. 1a) stark gekrümmte Potentialflächen vor dem Draht auftreten, wird bereits durch ein kleines negatives Hilfspotential an der Platte (Fig. 1b) eine deutliche Verflachung der durch den Draht verursachten Krümmung der Potentialflächen erzielt. Außerdem wird ein kleiner Teil der Drahtoberfläche abgegrenzt, aus dem die Elektronen nicht mehr austreten können (bei Vernachlässigung der Austrittsgeschwindig-

[1]) F. Seemann, ZS. f. Phys. **79**, 742, 1932; **92**, 253, 1934; H. Hamacher, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 215, 1932; E. Brüche u. O. Scherzer, Geometr. Elektronenopt., S. 248. Berlin, J. Springer, 1934. — [2]) Die Potentialfelder wurden von Herrn Beblo im elektrolytischen Trog ausgemessen. — [3]) In dieser Form ist die Anordnung von Seemann benutzt worden.

keit, im schraffierten Gebiet). Bei Verstärkung des Feldes zwischen Draht und Platte wird schließlich eine weitgehende Ebnung der Potentialflächen vor dem Draht erreicht (Fig. 1c). Gleichzeitig wird der Elektronenaustritt

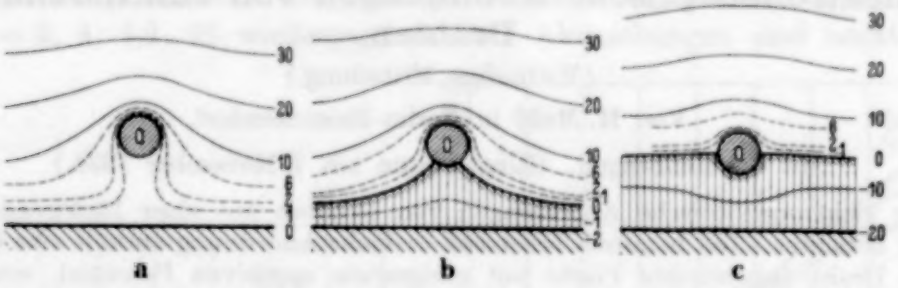



Fig. 1. Potentialfeld in Nähe des Drahtes bei verschiedenem Hilfselektrodenpotential.

aus der ganzen hinteren Drahthälfte verhindert und der durch den Draht selbst bedingte verstärkte Potentialgradient wesentlich verringert.

Wir benutzen nun den Draht in diesem Potentialfeld (Fig. 1c) als Objekt einer normalen elektronenoptischen Abbildungseinrichtung (Fig. 2)[1]). Mit dieser Anordnung wurden Abbildungen von Drähten vorgenommen. Der Drahtdurchmesser war dabei 0,3 mm, der Abstand von der Hilfselektrode etwa 1 mm, die negative Hilfsspannung 0,6 bis 1 kV und die Beschleunigungsspannung 10 kV.

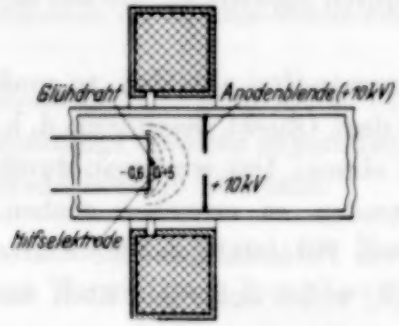


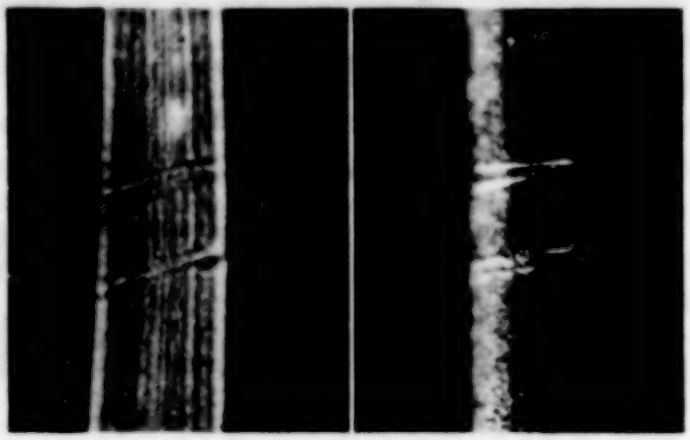

Fig. 2. Schematischer Schnitt durch die Gesamtanordnung.

Zunächst ist in Fig. 3 der Vergleich zwischen Glüh-Elektronenbild eines Wolframdrahtes mit dem Lichtbild bei 25facher Vergrößerung durchgeführt. Aus den Einzelheiten, besonders an den eingeritzten Strichen, ersieht man, daß im Elektronenbild gegenüber dem Lichtbild keine wesentlichen geometrischen Unterschiede auftreten[2]). Die Vergrößerung ist im Mittelbereich sowohl in Richtung der Drahtachse als auch senkrecht dazu praktisch gleich.

Einige weitere Aufnahmen (Fig. 4) zeigen thorierte Wolfram- und Molybdändrähte in verschiedenen Emissions-Stadien. In Fig. 4a sind die typischen Anheizerscheinungen bei einem thorierten Molybdändraht zu erkennen. Die beiden anderen Bilder geben Aufnahmen von thoriertem

[1]) Bei Seemann fehlte die Verwendung einer besonderen Abbildungseinrichtung. Seemann stellte dem Draht eine Platte gegenüber, die gleichzeitig die Anode bildete. Er erhielt so ein unscharfes Projektionsbild, das außerdem durch die Wirkung der unbeseitigten Zylinderzerstreuungslinse stark deformiert ist. — [2]) Die etwas schrägere Stellung der eingeritzten Striche auf dem Elektronenbild wurde durch ein störendes Magnetfeld bedingt.

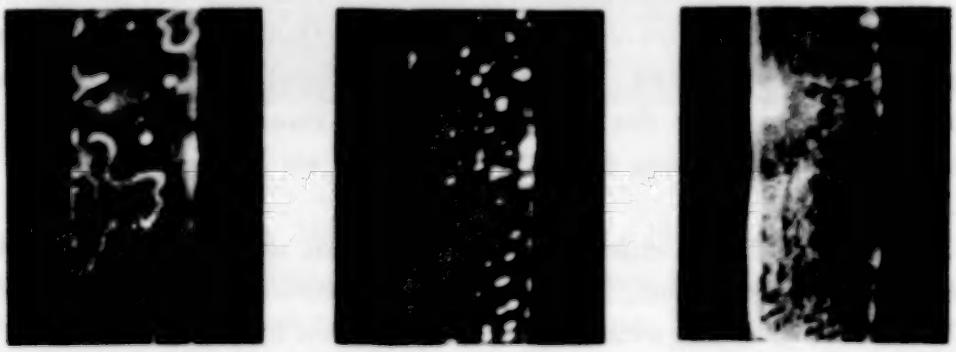
Wolfram, und zwar Fig. 4b nach der Reduktion, Fig. 4c nach teilweiser Entaktivierung. Die Emissionspunkte des Reduktionsbildes, die das erste Auftreten des Thoriums auf der Drahtoberfläche zeigen, und das kleinkristalline Gefüge nach teilweiser Deaktivierung sind deutlich zu erkennen. Die Aufnahmen entsprechen den Beobachtungen, die früher an thorierten Wolfram- und Molybdänbändern gemacht wurden[1]).



Elektronenbild. Lichtbild.

Fig. 3. Vergleich von Elektronenbild und Lichtbild eines geritzten Wolframdrahtes. (Durchmesser 0,3, Vergr. 25 fach.)

Über weitere Versuche, insbesondere auch mit anderen Hilfselektroden, die ebenfalls zur Kompensation des Potentialfeldes um den Draht dienen[2]), wird später berichtet werden.



a b c

Fig. 4. Elektronenbilder von thorierten Wolfram- und Molybdändrähten. (25 fache Vergrößerung.)

Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer Doktorarbeit im Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungsinstituts durchgeführt.

*Berlin-Reinickendorf*, den 5. November 1935.

---

[1]) E. Brüche u. H. Mahl, ZS. f. techn. Phys., im Druck. — [2]) Eine solche Möglichkeit besteht z. B. in der Anbringung einer Schlitzblende mit positivem Potential vor dem Draht, die durch entgegengesetzte Linsenwirkung die vom Draht herrührende aufhebt und außerdem die von der Rückseite des Drahtes austretenden Elektronen ausblendet.

# Untersuchungen einiger optischer und elektrischer Eigenschaften von Didymglas.

Von **K. Prosad, D. K. Bhattacharya** und **L. M. Chatterjee** in Patna (Indien).

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1935.)

Es werden einige optische und elektrische Eigenschaften von Didymglas untersucht. Die Fluoreszenzbanden des sonnenbeschienenen Didymglases sind identisch mit dem Raman-Spektrum, wenn man als einfallende erregende Frequenzen die Frequenzen der starken Absorptionsbanden, die Didymglas bekanntlich besitzt, ansieht. Die unter dieser Annahme berechneten ultraroten Frequenzen stimmen ausgezeichnet mit den bekannten Werten für Gläser überein, wie sie von anderen Forschern gefunden wurden. Drei neue bisher nicht angegebene Frequenzen wurden bei 2,5, 3,1 und 6,0 $\mu$ gefunden. Der zweite Teil dieser Arbeit ist der Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit des Didymglases gewidmet, mit dem Ziel, einen charakteristischen Unterschied der Fluoreszenzbanden zu erklären, die bei Sonnenbestrahlung ohne Filter bzw. mit Gelb- oder Blaufilter emittiert werden.

## *Teil 1.*

## *Die Fluoreszenzbanden des Didymglases in Beziehung zum Raman-Effekt.*

*1. Einleitung.* Die Streuung des Lichtes im Innern von gewöhnlichen und optischen Gläsern ist von Lord Rayleigh[1]), Gans[2]) und Raman[3]) untersucht worden. Die Meinungsverschiedenheiten über ihre wahre Natur endeten erst mit der Entdeckung des „Raman-Effektes", der sich als allgemeine Erscheinung überall dort erwies, wo Materie molekular verteilt ist.

Der Raman-Effekt einer Reihe von Gläsern und von Quarz, sowohl amorphem wie kristallinem, ist von Groß und Romanova[4]), Hollaender und Williams[5]), Bhagavantam[6]) und anderen untersucht worden. Die Forscher sind sich allgemein darüber einig, daß die meisten der Raman-Frequenzen in Quarz und Glas auf ihrem $SiO_2$-Gehalt beruhen und nicht auf den in kleinen Mengen vorhandenen Metalloxyden, so daß ihre Raman-Spektren fast identisch sind.

Posejpal[7]) hat gefunden, daß das Fluoreszenzspektrum des Benzols dieselben ultraroten Frequenzen liefert, wie sein Raman-Spektrum, während Kothari[8]) gezeigt hat, daß man von einigen der schwächeren Fraun-

---

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **95**, 476, 1919. — [2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **77**, 317, 1925. — [3]) C. V. Raman, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 185, 1927. [4]) E. Gross u. M. Romanova, ZS. f. Phys. **55**, 744, 1929. — [5]) A. Hollaender u. J. W. Williams, Phys. Rev. **34**, 380, 1929. — [6]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **6**, 1, 1931. — [7]) V. Posejpal, C. R. **187**, 1046, 1928. — [8]) D. S. Kothari, Nature **124**, 90, 1929.

hoferschen Linien annehmen kann, daß sie durch gleichzeitige Raman-Streuung durch das CN-Molekül und gewöhnliche Absorption der Linien *H* und *K* in der Sonnenatmosphäre entstehen. Das Ziel dieser aus zwei Teilen bestehenden Arbeit ist erstens, zu zeigen, daß die Fluoreszenzbanden des Didymglases bei Sonnenbestrahlung identisch mit seinem Raman-Spektrum sind, wenn man als einfallende erregende Frequenzen die Frequenzen der starken Absorptionsbanden ansieht, die das Glas bekanntlich besitzt. Die

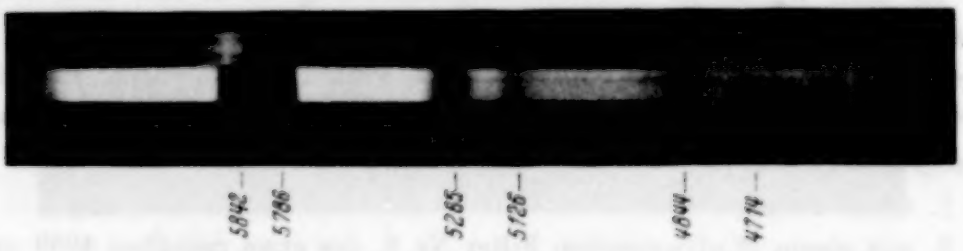



Fig. 1.

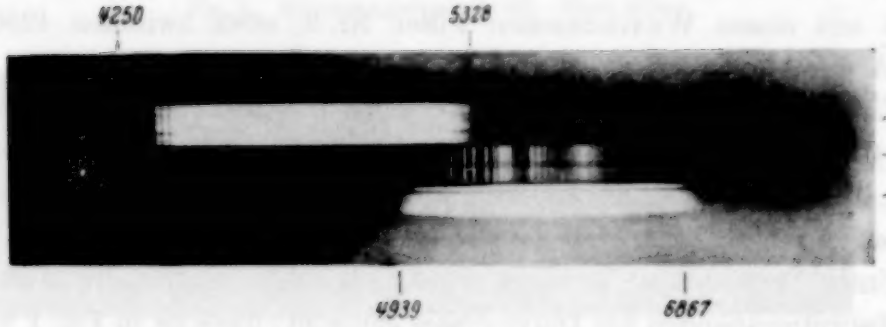



Fig. 2.

unter dieser Annahme berechneten ultraroten Frequenzen stimmen ausgezeichnet mit den bekannten Werten für Gläser überein, die von anderen Autoren bestimmt wurden. Die hier gefundenen Ergebnisse sprechen sehr stark dafür, daß in speziellen Fällen die Fluoreszenz mit dem Raman-Effekt identifiziert werden kann, worauf schon Rasetti[1]) und Das[2]) hingewiesen haben.

Im zweiten Teil werden gewisse Eigentümlichkeiten, die an den Fluoreszenzbanden beobachtet werden, wenn der Bereich der auf das Didymglas auffallenden Wellenlängen durch Filter beschränkt wird, durch Messung der lichtelektrischen Leitfähigkeit des Didymglases erklärt.

*2. Versuchsanordnung und -verfahren.* Der Didymglaswürfel hatte eine Kantenlänge von 1,3 cm. Der Brechungsindex für die *D*-Linie und die Dichte des von uns benutzten Glaswürfels stimmten mit den für Didymglas,

[1]) F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 411, 1929. — [2]) P. C. Das, Nature **123**, 607, 1929.

Schmelze Nr. V 60 in einer Arbeit von Weigert[1]) gegebenen Werten überein. Mit Hilfe eines Heliostaten und einer Kondensorlinse wurde ein Bild der Sonne im Innern des Glases entworfen. Der im Glase verlaufende Strahl zeigte leuchtend orange-rote Fluoreszenz. Dicht an den Glaswürfel war der Spalt eines Hilgerschen Spektrographen konstanter Ablenkung so gebracht, daß er Licht empfing, das im Würfel senkrecht zur Richtung des Sonnenstrahles gestreut war. Die Fluoreszenzbanden waren so stark, daß sie ohne irgendeine Verdunkelungsanordnung leicht mit dem Auge zu sehen waren.

Es wurden Aufnahmen unter den folgenden Bedingungen gemacht und Eisenbogenlinien und Neonlinien als Vergleichsspektren daneben photographiert:

1. Ohne Filter;

2. mit einem Wallaceschen Filter Nr. 6, das etwa zwischen 4939 und 6867 Å durchlässig ist;

3. mit einem Wallaceschen Filter Nr. 9, etwa zwischen 4250 und 5328 Å durchlässig.

Eine weitere Aufnahme mit 50 Stunden Belichtungsdauer wurde mit einer 1000 kerzigen Punktlichtlampe an Stelle der Sonne gemacht, um zu sehen, ob sich unter den veränderten Bedingungen die Lage der Fluoreszenzbanden verschob. Fig. 7 ist das Ergebnis dieser Belichtung.

Unter Verwendung derselben Punktlichtanlage wurde eine Aufnahme der Absorptionsbanden des Didymglases gemacht; diese ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Bedingungen, unter denen die Aufnahmen gemacht wurden, sind neben den Aufnahmen angegeben.

*3. Aussehen und Lage der Fluoreszenzbanden.* Bei näherer Betrachtung der Fig. 3 und 4 findet man, daß vier mehr oder weniger diffuse Banden vorhanden sind, und daß, abgesehen von dem Intensitätsunterschied die Lage der Banden, die ohne Filter und mit Filter Nr. 9 erhalten wurden, innerhalb der bei der Vermessung derartig diffuser Banden möglichen Meßgenauigkeit fast identisch ist. Das bestätigt die Beobachtung von Lommel[2]).

Wenn wir dagegen die Fig. 5 und 6 sorgfältig betrachten, die mit Filter Nr. 6, aber verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen wurden, so werden wir bemerken, daß außer den Banden, die auch in den Fig. 3 und 4 auftreten, einige weitere breite Emissionsbanden ihnen überlagert sind,

---

[1]) F. Weigert, ZS. f. wiss. Photographie, Photophys. u. Photochem. **21**, 254, März 1922. — [2]) Lommel, Fuoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. P. Pringsheim, S. 257, 1928.

die die Grenzen der ersteren zu verwischen und gleichzeitig mindestens zwei neue diffuse Banden dem System der erwähnten vier Banden hinzuzufügen scheinen. Die Bedeutung dieses Unterschiedes wird im folgenden besprochen werden.

*4. Messungen und Ergebnisse.* Die Fig. 1 zeigt, daß sechs Absorptionsbanden vorhanden sind, wobei die Stärke der Absorption nach dem violetten Ende des Spektrums zu abnimmt. Diese Banden sind breit und diffus

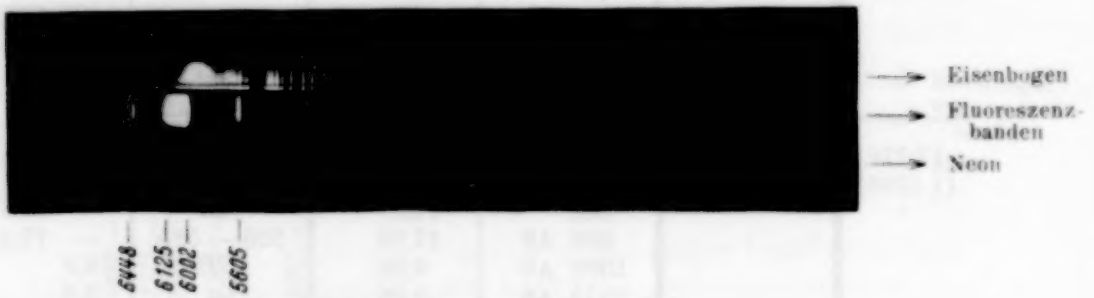



Fig. 3. Belichtungsdauer 3 Std. Ohne Filter.

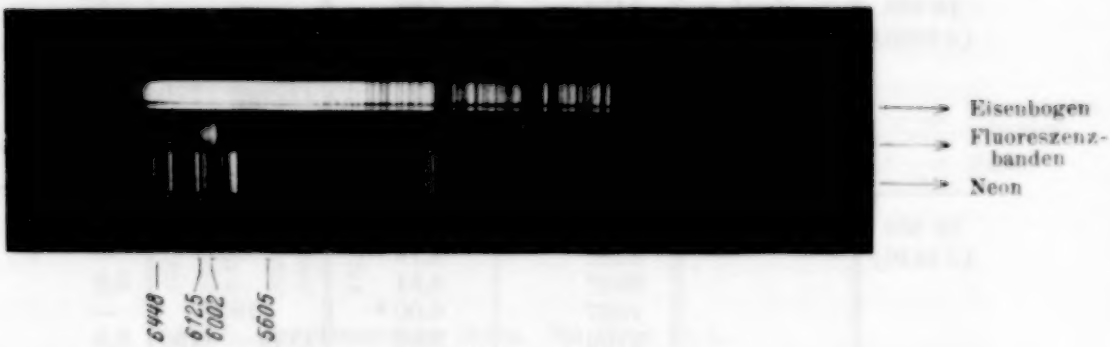



Fig. 4. Belichtungsdauer 3,5 Std. Mit Filter Nr. 9.

und die Lage des Absorptionsmaximums jeder der sechs Banden wurde durch Mikrophotometrieren des Negativs bestimmt. Es fanden sich die Wellenlängen 5842, 5786, 5265, 5126, 4844 und 4714 Å.

Auf gleiche Weise wurde die dem Maximum der Emission entsprechende Wellenlänge für jede der Fluoreszenzbanden gefunden. Es ergaben sich die Wellenlängen 6448, 6125, 6002, 5605, 5448 und 5193 Å.

Die folgende Tabelle enthält die diesen Wellenlängen entsprechenden Wellenzahlen zusammen mit der Verschiebung, die die Ultrarotfrequenzen für Glas liefert. Zum Vergleich sind in die Tabelle die Werte für die Ultrarotfrequenzen für Glas aufgenommen worden, die von anderen Autoren gefunden wurden. Bhagavantam hat die meisten dieser Werte in seiner Arbeit (l. c.) zusammengestellt und der Bequemlichkeit halber werden mit S.B.Werte bezeichnet werden, die in seiner Arbeit zitiert sind, unabhängig

Tabelle der Ergebnisse.

| Erregende Strahlung | Fluoreszenzbanden als Ramanlinien | Ultrarote Frequenzen beobachtet | | Werte anderer Autoren | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | in $cm^{-1}$ | in $\mu$ | S. B. in $cm^{-1}$ | Coblentz in $\mu$ |
| $\nu$ in $cm^{-1}$ | $\nu$ in $cm^{-1}$ | | | | |
| 17 113 | 15 504 | 1609 | 6,21 | — | 6,25 |
| ($\lambda$ 5842) | 16 322 | 791 | 12,64 | 800 | — 12,46 (a) |
| | 16 656 | 457 | 21,88 | 450 — 510 | — 21,5 (b) |
| | 17 836 | 723 AS | 13,83 | — | — 13,5 (b) |
| | 18 350 | 1237 AS | 8,08 | 1220 | — 8,15 (c) |
| | 19 251 | 2138 AS | 4,67 | — | 4,6 |
| 17 278 | desgleichen | 1774 | 5,63 | — | 5,6 |
| ($\lambda$ 5786) | | 956 | 10,46 | 970 | 10,6 |
| | | 622 | 16,08 | 625 | — 15,8 (d) |
| | | 558 AS | 17,92 | 526 — 585 | — 17,1 (d) |
| | | 1072 AS | 9,32 | 1075 | 9,3 |
| | | 1973 AS | 5,06 | — | 5,0 |
| 18 988 | desgleichen | 3484 | 2,87 | — | 2,87 |
| ($\lambda$ 5265) | | 2666 | 3,75 | — | 3,6 |
| | | 2332 | 4,28 | 2330 | — |
| | | 1152 | 8,68 | 1140 — 1190 | 8,6 |
| | | 638 | 15,67 | 625 | — 15,8 (d) |
| | | 263 AS | 38,02 | 260, 263 | — 38,16 (a) |
| 19 503 | desgleichen | 3999 | 2,50 * | — | — |
| ($\lambda$ 5126) | | 3181 | 3,14 * | — | — |
| | | 2847 | 3,51 | — | 3,6 |
| | | 1667 | 6,00 * | 1657 | — |
| | | 1153 | 8,67 | 1140 — 1190 | 8,6 |
| | | 252 | 39,68 | 260 | — 38,16 (a) |
| 20 638 | desgleichen | 5134 | 1,94 | | 2,0 |
| ($\lambda$ 4844) | | 4316 | 2,31 | | 2,2 |
| | | 3982 | 2,51 * | | — |
| | | 2802 | 3,56 | | 3,6 |
| | | 2288 | 4,37 | | 4,4 |
| | | 1387 | 7,21 | | 7,1 |
| 21 207 | desgleichen | 5703 | 1,75 | | 1,6 |
| ($\lambda$ 4714) | | 4885 | 2,04 | | 2,0 |
| | | 4551 | 2,19 | | 2,2 |
| | | 3371 | 2,96 | | 2,86 |
| | | 2857 | 3,50 | | 3,6 |
| | | 1956 | 5,11 | | 5,0 |

AS = Anti-Stokessche Linie. — a) P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **55**, 744, 1929. — b) G. Landsberg und L. Mandelstam, C.R. **187**, 109, 1928. — c) H. Nisi, Proc. Imp. Acad. Tokio **5**, 127, 1929. — d) E. Gross and M. Romanova, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

davon, ob sie von ihm oder anderen bestimmt wurden. Schließlich ist die Raman-Verschiebung auch in Mikron angegeben, um den Vergleich mit Coblentzs Messungen[1]) zu erleichtern.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß von den 36 aus unseren Beobachtungen für die Ultrarotfrequenzen des Glases berechneten Werten 32 mit den Werten anderer Autoren übereinstimmen. Die übrigen 4 Werte, die durch Sterne bezeichnet sind, liefern in Wirklichkeit drei neue ver-

Fig. 5. Belichtungsdauer 6 Std. Mit Filter Nr. 6.

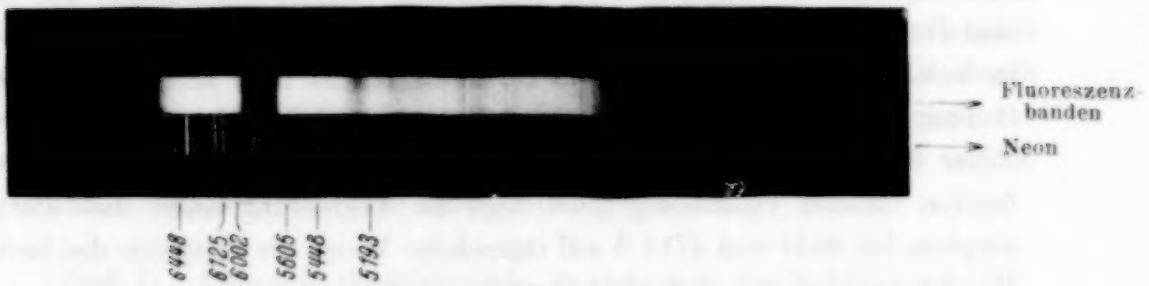



Fig. 6. Belichtungsdauer 14 Std. Mit Filter Nr. 6.

schiedene Frequenzen für Glas im Ultrarot, die bisher von anderen Autoren nicht beobachtet oder nicht erwähnt werden. Sie haben die Wellenlängen 2,5, 3,1 und 6,0 $\mu$.

*5. Diskussion der Ergebnisse.* 1. Die Annahme, daß die den Maxima der Absorptionsbanden des Didymglases entsprechenden Frequenzen als die das Raman-Spektrum des Glases erregenden Frequenzen angesehen werden können, wird durch die in dieser Arbeit beschriebene Untersuchung weitgehend gestützt. Ferner wurde gefunden, daß beim Didymglas die beobachteten Fluoreszenzbanden mit seinem Raman-Spektrum identisch sind, da die Berechnung der Ultrarotfrequenzen des Glases unter Benutzung der Frequenzen der Absorptionsbanden als erregende Frequenzen und der-

[1]) Diese sind zusammengestellt in „Investigations of Infra-red Spectra", Teil III—VII, veröffentlicht von der Carnegie Institution, Washington 1906 und 1908.

jenigen der Fluoreszenzbanden für die Raman-Linien Werte liefert, die in sehr guter Übereinstimmung mit ihren schon früher von anderen Autoren bestimmten Werten stehen. Drei neue Ultrarotfrequenzen, die bisher nicht angegeben wurden, sind bei 2,5, 3,1 und 6,4 $\mu$ gefunden worden.

2. An dieser Stelle müssen wir auf die Bedeutung des breiten Emissionsbandes eingehen, das in den mit Filter Nr. 6 aufgenommenen Photographien 5 und 6 auftritt. Wenn die vier starken Absorptionsbanden bei 5842, 5786, 5265 und 5126 Å im Durchlässigkeitsgebiet des Filters liegen, wie das bei Filter Nr. 6 tatsächlich der Fall ist, so ruft offenbar die Photoionisation des Didymglases eine verhältnismäßig große Anzahl langsamer Elektronen verschiedener Geschwindigkeit im Glase hervor, und diese emittieren bei ihrer Rekombination mit den ionisierten Glasmolekülen breite Emissionsbänder, die den erwähnten charakteristischen Fluoreszenzbanden teilweise überlagert sind.

Bemerkenswerterweise fehlen diese breiten Banden vollständig, wenn Filter Nr. 9 zur Aufnahme benutzt wird, in dessen Durchlässigkeitsgebiet nur die beiden vergleichsweise schwachen Absorptionsbanden bei 4844 und 4714 Å liegen, oder wenn die Aufnahme völlig ohne Filter gemacht wird, in welchem Falle die einfallende Strahlung Licht aller sechs Absorptionsbanden enthält. Die Gleichheit der Fluoreszenzbilder bei Benutzung von Filter 9 und der filterlosen Aufnahme, in denen beiden das System der breiten Banden vollständig fehlt, legt die Auffassung nahe, daß die Absorption bei 4844 und 4714 Å auf irgendeine Weise die Emission des breiten Bandes verhindert, oder aber bewirkt, daß diese langsamen Elektronen, deren Rekombination mit den ionisierten Glasmolekülen die Emission veranlaßt, nicht im Glase bleiben.

3. Wenn diese Annahme richtig ist, muß die lichtelektrische Leitfähigkeit des Didymglases bei Bestrahlung mit weißem Licht, das durch Filter 6 gefiltert ist, merklich größer sein, als bei Benutzung von Filter 9. Und das hat sich tatsächlich bestätigt. Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dieser Frage, daneben sind einige andere wichtige Fragen, die damit im Zusammenhang stehen, ebenfalls behandelt.

4. Wir möchten noch einmal darauf hinweisen, daß die Aufnahme 6 mit Filter Nr. 6 absichtlich lange, nämlich 14 Stunden lang belichtet wurde, damit die Emissionsbanden gut herauskamen. Man ist aber nicht berechtigt, daraus zu schließen, daß bei längerer Belichtung ohne Filter diese Emissionsbanden ebenfalls auftreten könnten. Das wird durch die Aufnahme 7 widerlegt, die mit einer 1000kerzigen Punktlichtlampe und ohne Filter 50 Stunden lang exponiert wurde. Das vollständige Fehlen der geringsten Andeutung

der breiten Emissionsbande bei einer derartig langen Belichtungsdauer scheint zu genügen, um die Möglichkeit ihres Auftretens auszuschließen.

5. Es bleibt nur noch übrig, wenn möglich, zu erklären, wie die schwache Absorption bei 4844 und 4714 Å das Auftreten der breiten Emissionsbänder verhindern kann. Dies kann an den beiden folgenden Ursachen oder einer von ihnen liegen. Erstens ist die Zahl der bei diesen Frequenzen angeregten Moleküle klein, weil diese Banden nur schwach absorbiert werden, so daß

Fig. 7. Belichtungsdauer 50 Std. Mit 1000kerziger Punktlichtlampe. Ohne Filter.

nicht genügend Elektronen vorhanden sind, um mit experimentell möglichen Belichtungsdauern die Emissionsbanden zu zeigen. Zweitens kommen, da die diesen beiden schwach absorbierenden Banden entsprechenden Quanten größer sind als die der übrigen Absorptionsbanden, die durch sie frei gemachten Elektronen wegen ihrer größeren Geschwindigkeit für die Bildung des breiten Absorptionsbandes nicht in Betracht. Sie werden vielleicht vollständig aus dem Glas herausgeschossen.

## *Teil II. Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Didymglases.*

*1. Einleitung.* Eine Reihe von Forschern haben gezeigt, daß die Leitfähigkeit von Kristallen wie Zinkblende[1]), Diamant[2]), gefärbtem Steinsalz[3]) usw. ansteigt, wenn sie monochromatischem Licht ausgesetzt werden. So weit wir sehen können, ist bisher aber kein Bericht über eine Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit von sonnenbeschienenem Didymglas erschienen. Diese Arbeit wurde hauptsächlich in Angriff genommen, um die Stichhaltigkeit einer in Teil I dieser Arbeit gemachten Annahme über die mögliche Ursache für die Emission eines ausgedehnten Bandensystems zu prüfen, das sich den deutlich ausgeprägten Fluoreszenzbanden des Didymglases überlagert, wenn zur Erregung der Banden Sonnenstrahlung benutzt wird, die durch ein Wallacesches Filter Nr. 6 gefiltert ist.

Wiederum wurde derselbe in Teil I beschriebene Würfel aus Didymglas benutzt und mit ihm die folgenden Untersuchungen angestellt:

---

[1]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 176, 1923. — [2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ebenda **17**, 331, 1923. — [3]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ebenda **31**, 651, 1925.

a) Änderung der Leitfähigkeit, wenn das Glas aus der Dunkelheit ins Sonnenlicht gebracht wurde.

b) Wirkung verschieden gefärbten Lichtes (durch verschiedene Filter gefiltertes Sonnenlicht) auf die Leitfähigkeitsänderung.

c) Änderung der Leitfähigkeit bei konstanter Spannung mit der Intensität der Sonnenbestrahlung.

d) Zeitliches Ansteigen und Abfallen der lichtelektrischen Leitfähigkeit.

2. *Versuchsanordnung und Messungen.* Als Lichtquelle wurde die Sonne benutzt, deren Strahlung vermittelst eines Heliostaten auf den in Fig. 8

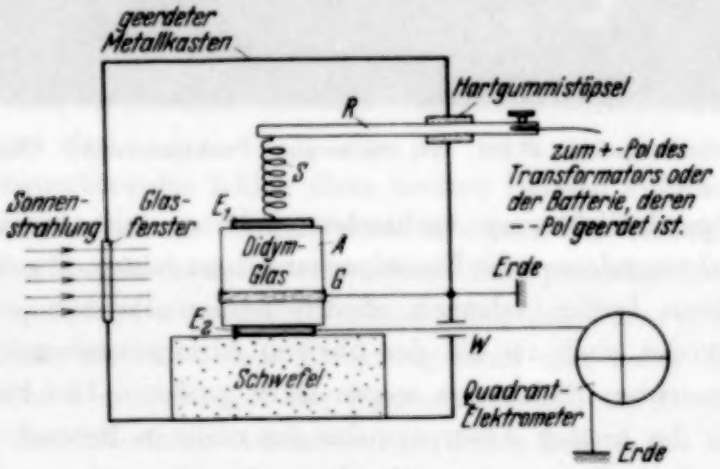



Fig. 8.

dargestellten Glaswürfel fiel. Der Didymglaswürfel $A$ ist zwischen die beiden amalgamierten Kupferelektroden $E_1$ und $E_2$ gepreßt; $E_1$ wird durch eine Feder $S$ festgedrückt, die an ihrem oberen Ende an einen horizontalen Metallstab $R$ gelötet ist; $S$ und $R$ dienen auch als Zuleitungen für das an $E_1$ anzulegende Potential. Die untere Elektrode $E_2$ liegt auf einem genügend dicken und reinen Schwefelblock auf. Ein isolierter Draht $W$ verbindet $E_2$ mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezalek-Elektrometers, das in der von Jackson und Mukerjee[1]) beschriebenen Weise aufgebaut ist, während das andere Paar wie üblich geerdet ist. Mehrere Lagen dünnen Stanniols, die einen schmalen Streifen der Oberfläche des Didymglaswürfels rund herum bedecken, werden durch einige Windungen dünnen Kupferdrahtes fest an den Würfel gepreßt und geerdet. Dies stellt den Schutzring $G$ dar, der den längs der Oberfläche des Würfels fließenden Strom zur Erde ableitet, so daß das Instrument den Strom mißt, der zwischen den Elektroden durch das Innere des Glases fließt. Das Ganze wurde in

[1]) V. H. Jackson u. A. T. Mukerjee, Journ. Asiatic Soc. Bengal **10**, Nr. 6, 1914 und A. T. Mukerjee, Phils. Mag. **38**, 245, 1919.

einen geerdeten Metallkasten gesetzt, der zwei kleine Löcher für die Durchführung der beiden Zuleitungen $R$ und $W$ hat. $R$ wird durch einen Hartgummistöpsel gehalten. Die Sonnenstrahlung fiel auf ein an dem geerdeten Kasten angebrachtes Glasfenster.

Als Spannungsquelle diente ein winziger Transformator, der mit einem 110 Volt-Gleichstrommotor betrieben wurde, und die Spannung konnte mit Hilfe eines Regulierwiderstandes im Motor bei jedem Wert zwischen 200 und 1000 Volt konstant gehalten werden. Für Spannungen unterhalb 200 Volt wurden Hochspannungsakkumulatoren benutzt. Zur Messung der Spannung diente ein Weston-Gleichstromvoltmeter. Der positive Pol der Batterie oder des Transformators wurde mit einem Stöpselkontakt mit der oberen Elektrode $E_1$ verbunden, der negative wurde geerdet. Die Geschwindigkeit der Potentialzunahme an der unteren Elektrode $E_2$ wurde gemessen, indem die Verschiebung des Lichtfleckes auf der Skale des Quadrantelektrometers mit einer Stoppuhr ermittelt wurde. Die Gesamtkapazität des Systems wurde später gemessen und der Strom berechnet, nachdem passende Korrektionen für Stromverluste im Elektrometer und in der Meßanordnung angebracht waren.

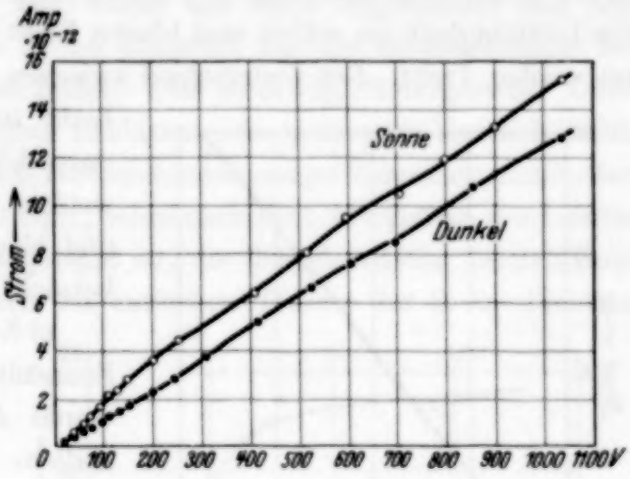



Fig. 9.

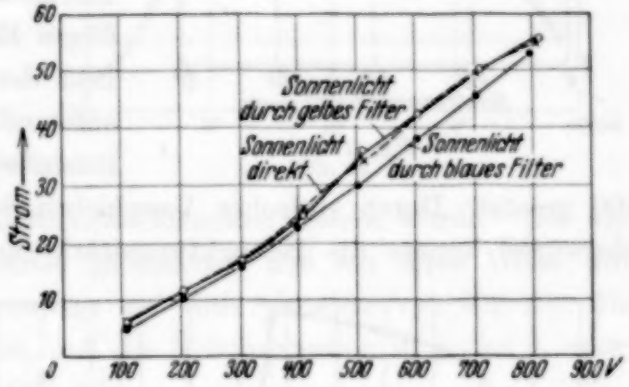



Fig. 10.

a) Zuerst wurde die Strom-Spannungsbeziehung des Didymglases im Dunkeln untersucht und dann der Versuch im Sonnenlicht wiederholt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 9. Es ist zu bemerken, daß die Versuche alle weit unterhalb der Sättigungsspannung ausgeführt wurden, und die Strom-Spannungsbeziehung ist sehr angenähert linear wie beim Ohmschen Gesetz.

b) Nacheinander wurden das Wallacesche Filter Nr. 6 (gelb) und Nr. 9 (blau) vor das Fenster des geerdeten Kastens gesetzt und der Einfluß des so

gefilterten Sonnenlichtes auf die Leitfähigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 eingetragen. Man sieht, daß im allgemeinen die Leitfähigkeit in der Reihenfolge weißes, gelbes, blaues Licht abnimmt; z. B. ist bei 700 Volt die Leitfähigkeit im gelben und blauen Licht um 1 bzw. 9,5% geringer als im weißen Licht. Der Unterschied zwischen den durch weißes und gelbes Licht induzierten Leitfähigkeiten ist unmerklich, während der zwischen weißem oder gelbem Licht einerseits und blauem Licht andererseits ganz beträchtlich ist.

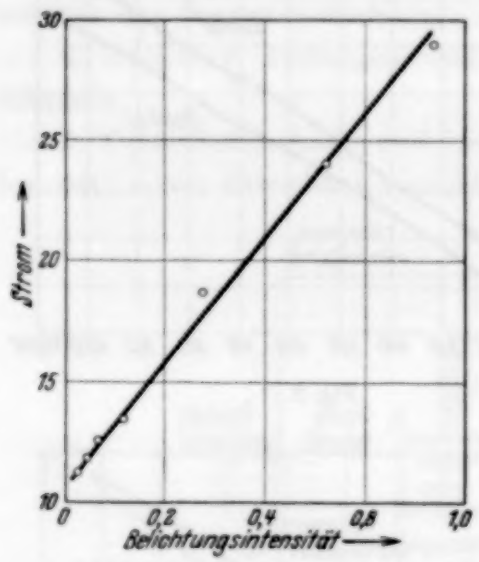



Fig. 11.

c) Zur Bestrahlung des Glases mit Sonnenlicht verschiedener Intensität wurde die folgende Anordnung getroffen. Das von einem Heliostatenspiegel reflektierte Sonnenlicht fiel auf eine große konvexe Linse von ungefähr 66 cm Brennweite, so daß ein helles Bild der Sonne in der Brennebene entstand. Die Flächenhelligkeit dieses Brennfleckes wurde willkürlich gleich 100 gesetzt. Durch einfaches Verschieben der Linse gegen den Didymglaswürfel konnte die Beleuchtungsstärke des Glases im divergierenden Teil des Sonnenstrahles beliebig verändert werden. Ist $d$ der Abstand des Würfelmittelpunktes vom Brennfleck, so beträgt die Beleuchtungsintentität $100/d^2$ in willkürlichen Einheiten. Das angelegte Potential wurde durch eine Batterie von Hochspannungsakkumulatoren auf 190 V konstant gehalten und die Ströme bei konstanter Spannung für verschiedene Beleuchtungsstärken gemessen. Aus Fig. 11, die die Ergebnisse darstellt, geht hervor, daß die lichtelektrische Leitfähigkeit der Intensität des einfallenden Lichtes proportional ist.

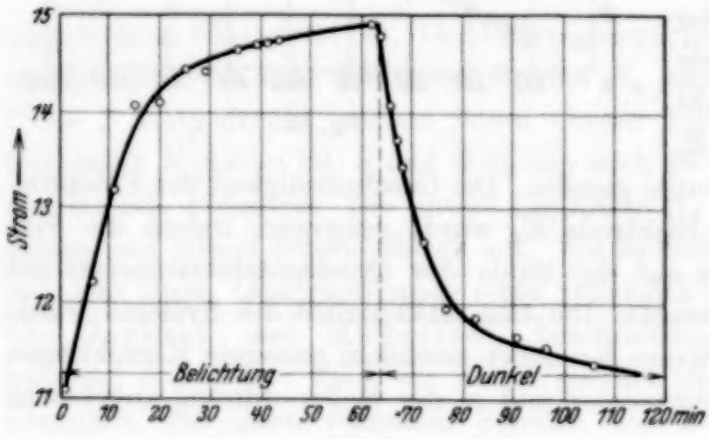



Fig. 12.

d) Schon anfänglich zeigte sich, daß die unter Sonnenbestrahlung vermehrte Leitfähigkeit des Didymglases Zeit zur Einstellung brauchte,

und daß sie noch einige Zeit nach Ausschaltung der Beleuchtung fortbestand. Nachdem für eine gegebene Spannung der maximale Strom bei direkter Belichtung erreicht war, wurde das Licht abgeblendet und Ablesungen nach verschiedenen Zeiten gemacht, um die Stromabnahme bei eintretender Rekombination zu finden. Dies ist in Fig. 12 dargestellt. Diese Kurven verlangen keine weitere Erklärung, da man ganz deutlich sieht, wie der Strom im Anfang schnell zunimmt, nach einiger Zeit einen maximalen konstanten Wert erreicht und dann, wenn nach dem Abschalten des Lichtes allein die Rekombination maßgebend ist, die lichtelektrische Leitfähigkeit allmählich verschwindet. Nach der einfachen Theorie der Rekombination von Gasionen haben wir $dn/dt = -\alpha n^2$ oder nach Integration $1/n = \alpha t + 1/N$, wo $N$ die ursprüngliche Anzahl der Ionen und $n$ die zur Zeit $t$ ist. Trägt man daher den reziproken Strom (der proportional $1/n$ ist) gegen die Zeit auf, so müßte sich eine Gerade ergeben,

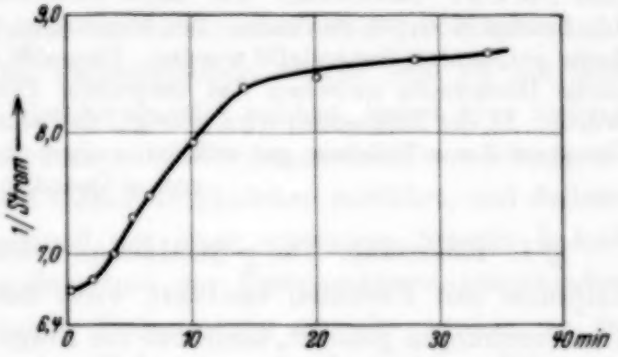


Fig. 13.

deren Neigung den Rekombinationskoeffizienten liefern würde. Die von uns für Didymglas experimentell gefundenen und auf diese Weise aufgetragenen Werte liegen keineswegs auf einer Geraden (vgl. Fig. 13). Die Abweichung deutet darauf hin, daß die Rekombination in festen Körpern sehr viel komplizierter vor sich geht.

*3. Diskussion der Ergebnisse.* Wie wir schon in der Einleitung zu dieser Arbeit teilweise erwähnten, wurde die Untersuchung der lichtelektrischen Leitfähigkeit des Didymglases in Angriff genommen, um eine Erklärung für einen charakteristischen Unterschied der Fluoreszenzbanden zu finden, die bei Sonnenbestrahlung ohne irgendwelches Filter und mit den Wallaceschen Filtern 6 bzw. 9 emittiert werden. Die Zunahme des Leitungsstromes unter Sonnenbestrahlung beträgt im Mittel 24% des Dunkelstromes. Die lichtelektrische Leitfähigkeit des Didymglases mit Filter Nr. 6 ist ungefähr um 9% größer als bei Benutzung des Filters Nr. 9. Dies Ergebnis bestätigt die in Teil I dieser Arbeit gebrachten Ansichten.

*Patna (Indien)*, Physics Department, Science College, 31. Juli 1935.

# Über die Frage der Emission von $\gamma$-Quanten bei der Zertrümmerung des Lithiums durch schnelle Protronen.

Von **Kessar D. Alexopoulos** in Zürich.

(Eingegangen am 5. November 1935.)

Die Entstehung von $\gamma$-Quanten bei der Zertrümmerung des Lithiums mit Protonen hoher Energie (450 e-kV) ist sichergestellt. Bei tieferen Energien stehen sich widersprechende Beobachtungen gegenüber. Zur Klärung dieser Frage wurde in der vorliegenden Arbeit Lithium mit einem Protonenstrom von 10 $\mu$A und 140 e-kV beschossen. Die dabei erreichte Anzahl Zertrümmerungen des $Li_7$ beträgt 350 pro Sekunde. Bei Messungen mit Geiger-Müller-Zählrohr sind keine $\gamma$-Quanten festgestellt worden. Dies gilt auch für den Fall, wo eine 6 cm dicke Bleischicht zwischen das bestrahlte Präparat und das Zählrohr gelegt wurde. In der Diskussion wird gezeigt, daß sämtliche beobachteten Reichweite-Gruppen der $\alpha$-Teilchen gut erklärbar sind ohne die Annahme einer Emission von $\gamma$-Quanten.

*§ 1. Einleitung.* Die $\gamma$-Strahlung, welche bei der Zertrümmerung des Lithiums mit Protonen emittiert wird, hat den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet, ohne daß die Frage restlos geklärt werden konnte. Mit Protonen von 60 e-kV Energie haben Eckardt, Gebauer und Rausch von Traubenberg eine aus zwei Komponenten bestehende $\gamma$-Strahlung festgestellt; die eine soll etwa die Energie von 90 kV besitzen[1]), während die andere sehr durchdringungsfähig ist[2]). Diese zweite Komponente macht sich merkwürdigerweise bei Zwischenschaltung von Materieschichten beträchtlicher Dicke in Zählrohren stärker bemerkbar. Im Gegensatz zu diesen Forschern konnten Oliphant und Westcott[3]) mit Protonen von etwa 250 e-kV keine durchdringenden $\gamma$-Quanten finden. Crane und Lauritsen[4]) wiesen andererseits ganz einwandfrei mit 600 e-kV-Protonen die Existenz einer $\gamma$-Strahlung nach. Die Frage erfuhr eine Klärung, als Hafstad und Tuve[5]) zeigten, daß die Intensitätskurve Resonanzcharakter besitzt, indem sie erst von 450 e-kV an bis zu einem steilen Maximum steigt, um bei höherer Energie wieder abzufallen. In letzter Zeit wurde dieser Verlauf der Intensität von Crane, Delsasso, Fowler und Lauritsen[6]) bestätigt,

---

[1]) A. Eckardt, R. Gebauer u. H. Rausch von Traubenberg, ZS. f. Phys. **95**, 210, 1935. — [2]) A. Eckardt, R. Gebauer u. H. Rausch von Traubenberg, ebenda **89**, 582, 1934. — [3]) M. L. E. Oliphant u. C. H. Westcott, Int. Conf. on Physics London Oct. 1934. — [4]) H. R. Crane u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **44**, 783, 1933 und **43**, 64, 1933. — [5]) L. R. Hafstad u. M. R. Tuve, ebenda **47**, 507, 1935. — [6]) H. R. Crane, L. R. Delsasso, W. R. Fowler u. C. C. Lauritsen, ebenda **48**, 125, 1935.

allerdings mit einer Verschiebung des Maximums nach höheren Energien (etwa 650 e-kV). DasSpektrum der $\gamma$-Quanten wurde bei etwa 1000 e-kV-Protonen von denselben Forschern aus der magnetischen Ablenkbarkeit der Sekundärelektronen untersucht. Es besteht aus mindestens 11 Linien, deren härteste sich bei etwa $16{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt befindet.

Die von Rausch von Traubenberg und Mitarbeitern gefundene, hinter Blei sich stärker bemerkbar machende harte Strahlung ist bis heute unbestätigt geblieben und bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

*§ 2. Experimentelles.* Die Protonen wurden in einer Wasserstoff-Gasentladung erzeugt und durch ein elektrisches Feld im Hochvakuum nachträglich beschleunigt. Die Protonenröhre, welche sich an die Konstruktion von Oliphant und Rutherford[1]) anlehnt, liefert über mehrere Stunden hinaus einen nahezu konstanten Protonenstrom von 18 $\mu$A und 140 e-kV. Da der direkte Strahl viele Fremdteilchen mitführt, und dadurch die zu bestrahlende Fläche schnell mit einer schwarzen Schicht bedeckt wird, wurde er magnetisch zerlegt und der Protonenstrom ausgesondert. Dadurch konnte eine bedeutende Verbesserung erreicht werden, so daß über mehrere Stunden hinaus ohne Erneuerung des bestrahlten Präparates gemessen werden konnte. Mit einem Schliff kann das Präparat in den Strahlengang eingeschwenkt werden. Zur genauen Messung der Strahlintensität wird das Präparat weggedreht, und die Elektrizitätsmenge im dahinter befindlichen Faraday-Käfig gemessen. Der Präparathalter ist isoliert befestigt, so daß die Konstanz des Ionenstromes auch während der Bombardierung kontrolliert werden kann[2]).

Die bei der Zertrümmerung des Lithiums entstehenden $\alpha$-Teilchen treten durch eine dünne Glimmerfolie aus dem Vakuum aus. Ein hinter dem Fenster angebrachter Spitzenzähler zeigt bei richtiger Einstellung der Zählspannung nur die $\alpha$-Teilchen an. Beim Betrieb der Röhre entsteht außer den $\alpha$-Teilchen noch eine intensive weiche Röntgenstrahlung, welche durch die große Anzahl ausgelöster Sekundärelektronen die Messung der $\alpha$-Teilchen erschwert. Diese Strahlung, welche auch bei der Beschießung schwerer Elemente entsteht, rührt von der Bremsstrahlung der Protonen her. Durch Herabsetzung der Auflösungszeit des Verstärkers sowie des anzeigenden Schleifenoszillographen konnte diese Störungsquelle eliminiert werden.

---

[1]) M. L. E. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London **141**, 259, 1933. — [2]) Eine eingehende Beschreibung der Apparatur wird demnächst in den Helv. Phys. Acta erscheinen.

Messungen mit dem Zählrohr galten dem Nachweis der bei der Zertrümmerung entstehenden $\gamma$-Quanten. Das Zählrohr, welches in 15 cm Abstand von der Zertrümmerungsschicht aufgestellt war, besteht aus einem 30 mm weiten und 140 mm langen dünnwandigen Aluminiumrohr. Während des Betriebes der Protonenröhre tritt außer der obenerwähnten weichen Röntgenstrahlung auch eine harte von etwa 140 e-kV auf. Sie ist vereinzelten auf die Glaswand treffenden Elektronen zuzuschreiben. Eine allseitig das Zählrohr umschließende 12 mm starke Bleischicht absorbiert diese Strahlung vollkommen, ohne die hier in Betracht kommende durchdringungsfähige Kernstrahlung vom Zählrohr abzuhalten. Die bei der Zertrümmerung des Lithiums durch Protonen entstehende weiche Strahlung von 90 e-kV wurde natürlich ebenfalls vollkommen absorbiert und bleibt bei der vorliegenden Erörterung unberücksichtigt.

*§ 3. Resultate.* Die Anzahl der pro Sekunde entstehenden langreichweitigen ($R = 8{,}29$ cm) $\alpha$-Teilchen ist mit Hilfe des Spitzenzählers bestimmt worden. Bei einem Protonenstrom von 10 $\mu$A und 140 e-kV wurde sie unter Berücksichtigung des vom Spitzenzähler erfaßten Raumwinkels zu 700 $sec^{-1}$ bestimmt.

Rausch von Traubenberg und Mitarbeiter erhalten bei Zwischenschaltung von 6 cm Blei zwischen das bombardierte Präparat und das Zählrohr eine maximale Wirkung der Strahlung im Zählrohr. Sie finden für je 18 $\alpha$-Teilchen (der Reichweite von 8,29 cm), welche durch den vom Zählrohr erfaßten Raumwinkel fliegen, einen Zählrohrausschlag. Dies würde bei der vorliegenden Anordnung 37 Ausschläge pro Minute erwarten lassen[1]). Messungen mit einer 6,2 cm dicken Bleischicht zeigten beim Bestrahlen des Lithiums mit Protonen keine Zunahme der Ausschlagszahl. Das gleiche gilt für Messungen, bei welchen sich nur der Zählrohrpanzer (1,2 cm Blei) zwischen dem Zählrohr und dem Zertrümmerungspräparat befand. Die bei diesen Versuchen vorhandene Meßgenauigkeit hätte das Vorhandensein von 1,2 Zählungen pro Minute nachzuweisen erlaubt.

---

[1]) Bei den Versuchen von Rausch von Traubenberg und Mitarbeitern war die Zählrohrachse in Richtung der einfallenden $\gamma$-Quanten gestellt. Bei den vorliegenden Versuchen lag die Achse des Zählrohres quer zur Einfallsrichtung, so daß dieses einen größeren Raumwinkel erfaßt. Nach einer brieflichen Mitteilung von Rausch von Traubenberg zeigt ein Zählrohr in Querstellung für diese harte Strahlung trotz dem größeren Winkel eine um 30% kleinere Ausschlagszahl, als das gleiche Zählrohr in Längsstellung zeigen würde. Bei Berücksichtigung eines solchen Verhaltens ergibt sich die zu erwartende Anzahl zu 4,2 anstatt 37 pro Minute.

Mit einem geeichten Radium-Präparat wurde die spezifische Ausbeute des Zählrohrs für $\gamma$-Quanten bestimmt. Das Verhältnis der aus der Präparatstärke errechneten Anzahl Quanten, welche durch den vom Zählrohr erfaßten Raumwinkel gehen, zur gemessenen Anzahl ergab sich zu 0,6% in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von v. Baeyer[1]). Bei der verwendeten Anordnung und Meßgenauigkeit würde die Entstehung von 215 Quanten pro Sekunde noch gut feststellbar sein. Aus den Messungen der $\alpha$-Teilchen ergab sich die sekundliche Anzahl Zertrümmerungen des $Li_7$ zu 350. Daraus folgt, daß bei Protonen von der Energie 140 e-kV, falls $\gamma$-Quanten entstehen, ihre Anzahl nicht größer als ein $\gamma$-Quant pro 1,7 Zertrümmerungen sein kann.

*§ 4. Diskussion.* Die Zertrümmerung der beiden Lithium-Isotope durch Protonen erfolgt nach den Gleichungen:

$$ {}_3Li^6 + {}_1H^1 = {}_2He^3 + {}_2He^4, \qquad (A) $$

$$ {}_3Li^7 + {}_1H^1 = 2 \cdot {}_2He^4. \qquad (B) $$

Unter Annahme der Bainbridge-Werte für die Kerne $Li_7$ und $Li_6$ und des Wertes, welcher sich aus der Zertrümmerung des Deutons durch Deutonen ergibt, $He_3 = 3{,}0167$, errechnet sich die bei der Umwandlung (A) frei werdende Energie zu $3{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt, bei der Umwandlung (B) zu $17 \cdot 10^6$ e-Volt. Mit Hilfe des Impulssatzes läßt sich für (A) die Reichweite des $He_3$- bzw. $\alpha$-Teilchens zu 1,15 bzw. 0,8 cm, für (B) die Reichweite des $\alpha$-Teilchens zu 8,3 cm berechnen. Diese berechneten Reichweiten stimmen vollkommen mit den experimentell gefundenen Werten (umgerechnet für eine kinetische Energie der Protonen gleich Null) überein. Die Entstehung aller drei beobachteten Reichweitegruppen ist also erklärlich, ohne auf die Annahme einer $\gamma$-Quant-Emission greifen zu müssen, wie die beiden Gruppen kürzerer Reichweite zuerst vermuten ließen. Sowohl aus der vorliegenden Arbeit wie aus den Messungen von Oliphant und Westcott ergibt sich, daß bei kleineren Protonenenergien keine harten $\gamma$-Quanten entstehen.

Die von Rausch von Traubenberg und Mitarbeitern gefundene weiche $\gamma$-Strahlung von 90 e-kV bedarf noch weiterer Klärung, denn die experimentelle Tatsache, daß die Anzahl der Zählrohrstöße doppelt so groß ist als die zum gleichen Raumwinkel gehörende Anzahl $\alpha$-Teilchen, führt bei Berücksichtigung der Ausbeutezahl eines Zählrohrs für Röntgenquanten auf eine um etwa zwei Größenordnungen größere Anzahl $\gamma$-Quanten als $\alpha$-Teilchen. Die Erklärung der bei einer Protonenenergie von 450 e-kV

[1]) J. H. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 417, 1935.

auftretenden $\gamma$-Quanten ist noch nicht mit Sicherheit erbracht worden. Crane, Delsasso, Fowler und Lauritsen schreiben ihre Entstehung dem Prozeß

$$ {}_3Li^7 + {}_1H^1 = {}_2He^4 + {}_2He^{4*} \qquad (C) $$

zu, wobei mit ${}_2He^{4*}$ das auf $16 \cdot 10^6$ e-Volt angeregte $\alpha$-Teilchen angedeutet ist. Das angeregte $\alpha$-Teilchen kehrt unter Emission von $\gamma$-Quanten in den Grundzustand zurück. Für die 11 beobachteten Linien ist es notwendig, etwa sieben Zwischenniveaus des $He^*$-Kernes anzunehmen. Die bei diesem Prozeß aus der Massengleichung errechnete frei werdende Energie beträgt $1 \cdot 10^6$ e-Volt.

Der Resonanzcharakter der Ausbeutekurve in Funktion der Protonenenergie wird in folgender Weise erklärt: Bei Prozessen, bei welchen zwei Trümmer entstehen, können die Impuls- und Energiebedingungen bei jeder Energie der bombardierenden Teilchen erfüllt werden, so daß die Ausbeute nur von der Eindringungswahrscheinlichkeit des Geschosses abhängt, welche die von Gamow berechnete Abhängigkeit von der Geschoßenergie besitzt. Dabei ist die Voraussetzung gemacht worden, daß die den Trümmern erteilte kinetische Energie genügend groß ist, damit die Teilchen ungehindert über ihren gegenseitigen Gamowschen Potentialberg auseinanderfliegen. Dies ist der Fall beim Prozeß (B), bei welchem die $17 \cdot 10^6$ e-Volt betragende Energie beider $\alpha$-Teilchen zusammen die Höhe des Potentialberges bei weitem übersteigt. Beim Prozeß (C) entstehen ebenfalls zwei Trümmer, so daß die Impuls- und Energiebedingungen bei jeder Protonenenergie erfüllbar wären; die dabei frei werdende Energie von $1 \cdot 10^6$ e-Volt ist aber kleiner als der gegenseitige Potentialberg, so daß die Teilchen den Berg durchdringen müssen, um auseinanderzufliegen. Dieser Prozeß wird daher eine merkliche Intensität erst zeigen, wenn sich die Teilchen auf einem Resonanzniveau befinden und durch Tunneleffekt leicht auseinanderfliegen können. Da der Prozeß ein Resonanzmaximum zeigt, wenn die Protonen eine Energie von $0{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt besitzen, folgt, daß das Resonanzniveau bei $1{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt liegt.

Die von Hafstad und Tuve beobachtete nochmalige Zunahme der $\gamma$-Intensität bei weiterer Steigerung der Protonenenergie (über 600 e-kV) zeigt keinen ausgesprochenen Resonanzcharakter, sondern einen allmählich steigenden Verlauf. Dieses Verhalten ist durch die Annahme zu erklären, daß in diesem Energiegebiet der $He^4$ und der $He^{4*}$-Kern genügend Energie besitzen, um *über* den Berg auseinanderzufliegen. Die Höhe des Potentialberges zweier $\alpha$-Teilchen ist durch Streuversuche von $\alpha$-Teilchen an Helium

zu 1,6 bis $2 \cdot 10^6$ e-Volt bestimmt worden. Vermutlich ist die Höhe des Potentialberges zwischen einem $He^4$- und einem $He^{4*}$-Kern wegen des größeren Volumens des $He^{4*}$-Kerns etwas tiefer und dürfte somit im verlangten Energieintervall liegen. Es wäre möglich, daß auch nach dem Prozeß $_3Li^7 + {}_1H^1 = {}_4Be^8 + h \cdot \nu$ $\gamma$-Quanten entstehen. Crane, Delsasso, Fowler und Lauritsen glaubten diese Möglichkeit ausschließen zu können, weil das entstehende $Be_8$ gegen Zerfall in zwei $\alpha$-Teilchen instabil wäre. Diese Begründung ist aber nach den neuen Massenwerten[1]) hinfällig.

*Zürich*, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, d. 28. Oktober 1935.

---

[1]) M. L. E. Oliphant, R. E. Kempton u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London **150**, 241, 1935.

# Das Rotationsschwingungsspektrum der Methylhalogenide im photographischen Ultrarot bei 1,11 $\mu$.

Von **H. Verleger** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1935.)

Mit Hilfe der neuen Agfa-Infrarot-Platten wurden die Rotationsschwingungsspektren der Methylhalogenide $CH_3Cl$, $CH_3Br$ und $CH_3J$ mit der großen Dispersion eines 3 m-Gitters bei 11100 Å aufgenommen. Die Banden zeigen eine einfache Folge von nahezu äquidistanten Linien, die den für die $\perp$-Bande eines solchen Moleküls mit dreizähliger Symmetrieachse zu erwartenden charakteristischen Intensitätswechsel zeigen. Die mittleren Linienabstände betragen für die drei Halogenide Chlor, Brom und Jod: 8,47 $cm^{-1}$, 9,39 $cm^{-1}$ und 9,61 $cm^{-1}$. Durch Druckerhöhung in der Absorptionsröhre wird die bei niedrigem Druck vorhandene Bande von einer zweiten Bande überlagert, deren Intensität und Gliederzahl mit wachsendem Druck zunimmt. Die Banden werden der Kombinationsschwingung $(2\nu_3 + \nu_1, 2\nu_4)$ zugeschrieben.

Die Untersuchung des Rotationsschwingungsspektrums eines mehratomigen Moleküls ist als Vorstufe zur Deutung der wesentlich komplizierteren Elektronenbanden von größtem Interesse und vermag weiter in den meisten Fällen eine klare Entscheidung über die Frage nach der geometrischen Struktur des Moleküls zu geben. Die Untersuchung der kurzwelligen Ausläufer im photographisch zugänglichen Ultrarotgebiet ermöglicht die Beantwortung der Frage, ob in einem mehratomigen Molekül die Atome etwa linear angeordnet sind, also auf einer Geraden liegen und damit ein Molekül darstellen, dessen einzelne Rotations- und Schwingungszustände durch den zweiatomigen Rotator gegeben sind, oder ob das Molekül etwa gewinkelt ist und damit einen symmetrischen oder asymmetrischen Kreisel darstellt. Außer der geometrischen Anordnung der Atome sind die Kernabstände, Valenzwinkel und Trägheitsmomente die wichtigsten Faktoren, die sich auf diese Weise eindeutig festlegen lassen.

Die Rotationsschwingungsspektren entstehen in Absorption durch Übergang des Moleküls vom schwingungslosen Zustand zu höheren Schwingungszuständen des Elektronengrundzustandes. Enthält ein mehratomiges Molekül Wasserstoffatome, so liegen die Übergänge zum dritten und vierten Schwingungszustand der Valenzschwingungen der H-Atome im allgemeinen im photographisch zugänglichen Gebiet. Ist es möglich, die Rotationsfeinstruktur aufzulösen, so gestattet die Analyse die Bestimmung der wichtigsten Konstanten des Moleküls.

Liegen die Atome eines mehratomigen Moleküls auf einer Geraden, haben wir es also mit einem linearen Molekül zu tun ($C_2H_2$, $HCN$, $CO_2$, . . .),

so ist die Rotationsenergie $F$ (in $cm^{-1}$) wie bei einem zweiatomigen Molekül durch den Ausdruck

$$F = BJ(J+1) \tag{1}$$

gegeben. $J$ = Rotationsquantenzahl, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$, $I$ = Trägheitsmoment des Moleküls. Alle Schwingungen in Richtung der Figurenachse (Valenzschwingung, $\parallel$ Bande) ergeben für die Feinstruktur der Rotationsschwingungsbanden auf Grund der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ zwei einfache Serien von Linien — einen $P$- und $R$-Zweig — die durch eine Nullücke voneinander getrennt sind.

Schwingt das Moment senkrecht zur Figurenachse ($\perp$ Bande), so daß wir eine Deformationsschwingung vor uns haben, dann ist auch $\Delta J = 0$ erlaubt. An derselben Stelle der Nullücke treten weitere Serien von Linien — $Q$-Zweig — mit einer Intensität auf, die besonders groß, und zwar gleich der Summe aller Linien mit $\Delta J = \pm 1$ ist. Aus der Feinstruktur der Bande läßt sich also eine Aussage über Valenz- oder Deformationsschwingung machen.

Zeigt das untersuchte Molekül diese einfache Struktur, so kann man umgekehrt daraus mit größter Sicherheit schließen, daß das betreffende Molekül linear ist. Aus dem Abstand der einzelnen Linien $\Delta\nu$ läßt sich dann direkt $2B$ und damit das Trägheitsmoment $I$ festlegen. Aus diesem Trägheitsmoment kann man nun nicht, wie es bei zweiatomigen Molekülen der Fall ist, den Kernabstand der einzelnen Atome im Molekül berechnen, denn bei einem mehr als zweiatomigen Molekül werden mehrere verschiedene Kernabstände vorhanden sein. Kennt man allerdings das Trägheitsmoment eines isotopen Moleküls[1]), so ist es möglich, eine Bestimmung der Einzelkernabstände durchzuführen, wie es kürzlich für den Fall des $C_2H_2$ geschehen ist[2]).

Auf eine weitere Eigentümlichkeit sei in diesem Zusammenhang hingewiesen. Bei symmetrischen Molekülen, wie z. B. $C_2H_2$ und $CO_2$, nicht beim unsymmetrischen $N_2O$, besitzen die geraden und ungeraden Rotationszustände verschiedene statistische Gewichte, die von der Größe des Kernspins abhängig sind und die sich in einem Intensitätswechsel der Rotationslinien äußern. Besitzen (Beispiel: $CO_2$) die Außenatome den Kernspin Null, so fällt jede zweite Rotationslinie aus. Die Erscheinung kann also als Beweis für die symmetrische Struktur eines Moleküls herangezogen werden.

---

[1]) H. M. Randall und E. F. Barker, Phys. Rev. **45**, 124, 1934. — [2]) G. Herzberg, F. Patat u. J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **92**, 87, 1934.

Untersucht man die Rotationsfeinstruktur eines Rotationsschwingungsspektrums eines nichtlinearen symmetrischen Kreiselmoleküls, so treten in der Hauptsache zwei voneinander verschiedene Bandentypen hervor, die an Hand des Molekülmodells der Methylhalogenide besprochen werden sollen. In Fig. 1 sei das Kohlenstoffatom mit $C$, die drei Wasserstoffatome mit $H$ und das Halogenatom mit $X$ bezeichnet. Durch das Kohlenstoff- und Halogenatom ist die Achse festgelegt, um die die Wasserstoffatome symmetrisch angeordnet sind. Der Schwerpunkt des Moleküls liegt zwischen Kohlenstoff- und Halogenatom. Die Hauptträgheitsachsen sind durch die Linien $a, b, c$ festgelegt, die Trägheitsmomente um diese Achsen seien mit $I_A$, $I_B$, $I_C$ bezeichnet. Es ist leicht einzusehen, daß die zwei Trägheitsmomente um eine zur Kreiselachse senkrechte Achse $I_B$ und $I_C$ gleich sind, während das Trägheitsmoment um die Kreiselachse $I_A$ davon verschieden ist.

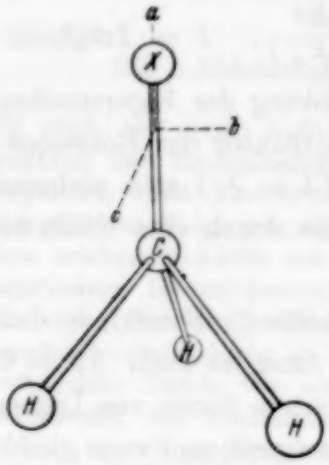


Fig. 1. Molekülmodell der Methylhalogenide.

Die Rotationsenergie eines solchen Moleküls ist gegeben durch

$$F = BJ(J+1) + (A-B)K^2, \tag{2}$$

wo

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$$

ist. Die Quantenzahl $J$ entspricht dem Gesamtdrehimpuls, die Quantenzahl $K$ dem Eigendrehimpuls um die Kreiselachse.

Für das Spektrum einer || Schwingung, bei der das elektrische Moment parallel zur Kreiselachse schwingt, gelten nach Dennison[1]) die Auswahlregeln $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$. Wir erhalten also einfache Banden mit einem starken, nicht aufgelösten $Q$-Zweig, und einen $P$- und $R$-Zweig mit äquidistanten Linien. Die Intensität des $Q$-Zweiges hängt vom Verhältnis der Trägheitsmomente $I_A/I_B$ ab. Je kleiner dieses Verhältnis ist, um so geringer wird die Intensität des $Q$-Zweiges sein, um im Grenzfall $I_A/I_B = 0$ ganz zu verschwinden. Dann haben wir das Spektrum eines zweiatomigen Moleküls mit einfachem $P$- und $R$-Zweig ohne Nullzweig vor uns. Durch Störungen in den Schwingungs- und Rotationsniveaus werden die Linienabstände des $P$- und $R$-Zweiges nicht die gleichen sein, ebenso wird der $Q$-Zweig aus einer Reihe dicht benachbarter Linien bestehen, deren Intensität rasch abnimmt. Und zwar werden die Linien so dicht beieinander-

[1]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1932.

liegen, daß mit den vorhandenen experimentellen Hilfsmitteln eine Auflösung nicht möglich sein wird. Eine solche || Bande wurde kürzlich von uns[1]) beim Methylacetylen ($CH_3$—C≡H) bei 10300 Å aufgenommen. Es war uns möglich, das Trägheitsmoment um die zur Kreiselachse senkrechte Achse anzugeben und den einzigen noch unbekannten Kernabstand der Kohlenstoffeinfachbindung zu berechnen. Da umgekehrt das Methylacetylen diese einfache Struktur zeigte, konnten wir sicherstellen, daß dieses Molekül einen symmetrischen Kreisel darstellt und damit die Gruppe —C≡H wie im Acetylen linear ist.

Erfolgt die Schwingung des veränderlichen Dipolmomentes senkrecht zur Kreiselachse (⊥ Bande), dann gelten die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = \pm 1$. Das von $J$ und $K$ abhängige Rotationsschwingungsspektrum einer ⊥ Schwingung läßt sich als eine Reihe sich überlagernder Einzelbanden auffassen, deren Feinstruktur wesentlich komplizierter ist als die einer ||-Bande. Die gleichzeitige Änderung des Schwingungs- und Rotationszustandes um eine Achse in der $bc$-Ebene ergibt die Struktur einer || Bande. Die Rotation um die $a$-Achse aber wird einen anderen Effekt nach sich ziehen, denn jetzt läuft die Rotationsachse nicht mehr parallel zu der Schwingung des elektrischen Momentes, sondern steht senkrecht darauf. Die Rotation um die $a$-Achse wird Anlaß zu einer Reihe von Banden geben, die symmetrisch um eine Zentrallage mit abnehmenden Intensitäten angeordnet sind. Ist $A$ groß gegen $B$ [vgl. Gleichung (2)], so hat man zwei Serien von „Linien" ($P$- und $R$-Zweig, $K = -1$ bzw. $+1$) zu erwarten, die aber jetzt ohne Nullücke aneinander schließen, da $K^2$ und nicht $K(K+1)$ in dem Ausdruck für die Rotationsenergie steht. Wegen der verschiedenen möglichen Werte von $J$ stellt jede dieser „Linien" noch eine Bande für sich mit $P$-, $Q$- und $R$-Zweig entsprechend den drei Werten von $\Delta J = -1$, $\Delta J = 0$, $\Delta J = +1$ dar. Hierbei fallen die Linien des $Q$-Zweiges nahezu zusammen und ergeben eine Stelle intensivster Absorption. Durch Überlagerung aller Teilbanden wird man eine Reihe von intensiven äquidistanten Linien erhalten, die durch die $Q$-Zweige der Teilbanden gebildet werden. Dies ist nun gerade die Struktur, die wir bei den Methylhalogeniden experimentell gefunden haben.

Das Trägheitsmoment des symmetrischen Kreisels um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse $I_B$ ergibt sich am einfachsten aus dem Linienabstand einer || Bande.

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\pi^2 J_B}. \tag{3}$$

[1]) G. Herzberg, F. Patat u. H. Verleger, Phys. ZS. **36**, 625, 1935.

Schwieriger ist die Bestimmung des Trägheitsmomentes $I_A$ um die Kreiselachse. $I_A$ läßt sich einmal aus dem Abstand der $Q$-Zweige einer $\perp$ Bande nach der Gleichung

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) \tag{4}$$

berechnen. Zu jedem Absolutwert $|1/I_A - 1/I_B|$ gehören zwei Lösungen (eine mit $I_A > I_B$ und eine mit $I_A < I_B$), zwischen denen man nur auf Grund von Intensitätsmessungen entscheiden kann. Wie Rademacher und Reiche[1]) gezeigt haben, kann man allein aus der Intensitätsverteilung innerhalb einer $\parallel$ oder $\perp$ Bande die beiden Trägheitsmomente einzeln ermitteln, da diese die Verteilung über die einzelnen Zustände bestimmen. Verhältnismäßig einfach lassen sich aus einer $\parallel$ Bande nach Gerhard und Dennison[2]) aus dem Verhältnis der Intensität des $Q$-Zweiges zur Gesamtintensität der Bande sowie aus dem Abstand der Intensitätsmaxima des $P$- und $R$-Zweiges die beiden Trägheitsmomente ableiten.

Wesentlich komplizierter werden die Verhältnisse, sobald man zu Molekülen übergeht, die einen asymmetrischen Kreisel darstellen. Jetzt treten drei voneinander verschiedene Trägheitsmomente auf, so daß man hinsichtlich des Linienabstandes und der Intensitätsverteilung sehr unregelmäßig gebaute Banden erhält, deren Analyse bis jetzt nur in wenigen Fällen ausgeführt werden konnte. Als typischer Vertreter dieser Gruppe soll das im weiten Ultrarot am besten untersuchte $H_2O$-Molekül genannt werden, dessen kurzwellige photographische Ultrarotbanden von Mecke und seinen Mitarbeitern[3]) analysiert werden konnten. Teilanalysen des dem $H_2O$-Molekül entsprechenden isotopen Moleküls HDO liegen von uns[4]) vor. Durch die Untersuchung des Schwingungsisotopieeffektes wird eine einwandfreie Deutung der Schwingungsstruktur des Wasserspektrums ermöglicht werden können. Durch die Analyse der Rotationsfeinstruktur werden wir die Frage beantworten können, wieweit die geometrische Konfiguration — also Kernabstände und Valenzwinkel — der Moleküle $H_2O$ und HDO übereinstimmen.

Zur Strukturfrage einfacher mehratomiger Moleküle und zur Prüfung der Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen über den symmetrischen Kreisel haben wir die Rotationsschwingungsspektren einer Reihe mehr-

[1]) H. Rademacher u. F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927. — [2]) S. L. Gerhard u. D. M. Dennison, Phys. Rev. **43**, 197, 1933. — [3]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; W. Baumann u. R. Mecke, ebenda **81**, 445, 1933; K. Freudenberg u. R. Mecke, ebenda **81**, 465, 1933. — [4]) G. Herzberg u. H. Verleger, Phys. ZS. **35**, 622, 1934.

atomiger Moleküle, so z. B. des Methylacetylens[1]), des Methylcyanids[2]), der Stickstoffwasserstoffsäure[3]), der Cyansäure[4]) und des Methylacids[5]) aufgenommen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll es sein, die bei den Methylhalogeniden erzielten Ergebnisse einer Kritik zu unterziehen.

Die Aufnahmen erfolgten in der ersten Ordnung des Darmstädter 3 m-Gitters. Als Absorptionsröhre diente eine 5,5 m lange Stahlröhre, durch die das Licht einer W-Punktlampe zwei- bzw. dreimal hindurchging, so daß der Absorptionsweg 11 bzw. 16,5 m betrug. Die Röhre wurde mit 250 bzw. 760 mm Gas gefüllt. Bei höheren Drucken waren die Linien, besonders beim $CH_3Cl$, merklich verbreitert. Zur Wellenlängenbestimmung wurden die Eisenlinien dritter Ordnung benutzt. Bei der Umrechnung auf Wellenzahlen wurde für die Korrektion von $\lambda_{Luft}$ auf $\lambda_{vac}$ die in Kaysers „Tabelle der Schwingungszahlen" angegebene Formel von Meggers und Peters herangezogen. Von jeder Bande habe ich je zwei Aufnahmen viermal durchgemessen, um möglichst genaue Werte für die Wellenzahlen zu erhalten. Die Genauigkeit der Messungen dürfte $\pm$ 0,02 $cm^{-1}$ betragen. Um Aufrundungsfehler zu vermeiden, ist in der Tabelle noch die dritte Stelle nach dem Komma angegeben. Die Spektren wurden aufgenommen auf den neuen Agfa-Intrarot-Platten, deren Empfindlichkeitsmaximum bei 10500 Å liegt. Die Belichtungszeiten betrugen bei diesen Schichtdicken 12 Stunden.

In Fig. 2 und 3 sind die den Methylhalogeniden $CH_3Br$ und $CH_3J$ entsprechenden Rotationsschwingungsbanden bei 11100 Å im Spektrogramm wiedergegeben. Der langwelligste Teil ist durch eine bei 11300 Å liegende atmosphärische Wasserbande überlagert.

Die Chloridbande liegt bei 11200 Å und ist wesentlich stärker von dieser sich über 200 Å ausdehnenden Wasserbande überlagert, so daß die für die Methylhalogenide charakteristischen Merkmale nicht so eindeutig hervortreten, wie es bei den anderen hier wiedergegebenen Banden der Fall ist. Zur eindeutigen Festlegung wurde die Wasserbande ebenfalls ausgemessen und so die dem $H_2O$-Molekül entsprechende Absorption eliminiert. Die Banden zeigen eine einfache Folge von nahezu äquidistanten Linien, die den für die $\perp$ Bande eines solchen Moleküls mit dreizähliger Symmetrieachse zu erwartenden charakteristischen Intensitätswechsel aufweisen. Jede dritte Linie ist stärker als die beiden dazwischen liegenden, eine Erscheinung, die von Bennett und Meyer[6]) an den mit den üblichen thermischen Ultrarotmethoden untersuchten Banden der Methylhalogenide zuerst gefunden worden ist und die daher rührt, daß drei gleiche Kerne mit dem

[1]) G. Herzberg, F. Patat u. H. Verleger, Phys. ZS. **36**, 625, 1935. — [2]) G. Herzberg u. H. Verleger, noch nicht veröffentlicht. — [3]) G. Herzberg, F. Patat u. H. Verleger, ZS. f. Elektrochem. **41**, 522, 1935. — [4]) G. Herzberg u. H. Verleger, noch nicht veröffentlicht. — [5]) H. Verleger u. E. Blum, Naturwissensch., im Druck. — [6]) W. H. B. Bennett u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928.

Spin $\frac{1}{2}$ vorhanden sind, entsprechend dem Intensitätswechsel bei zweiatomigen Molekülen mit zwei gleichen Kernen, bei denen jede zweite Linie

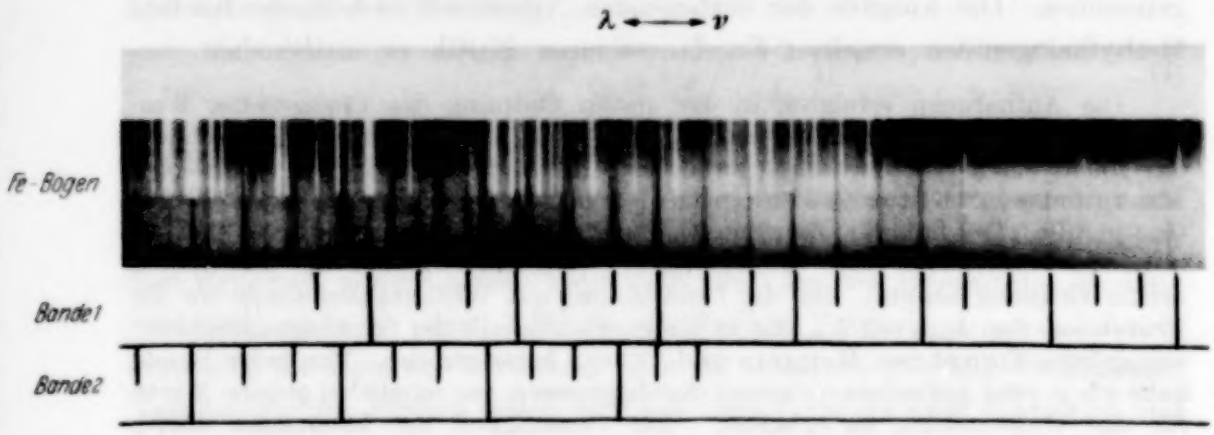



Fig. 2. Rotationsschwingungsbande des $CH_3Br$-Moleküls bei 11100 Å.

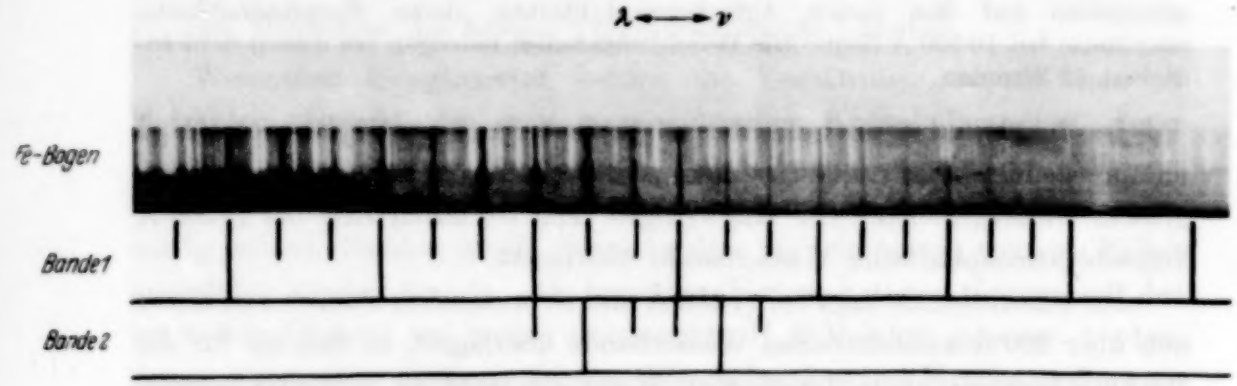



Fig. 3. Rotationsschwingungsbande des $CH_3J$-Moleküls bei 11100 Å.

intensiv ist. Jede einzelne der äquidistanten Linien ist ein $Q$-Zweig, deren Abstände der Rotation um die Symmetrieachse entsprechen.

In der Tabelle 1 sind die Meßwerte angeführt. Die intensivsten Linien sind mit * bezeichnet.

Die Bande 1 tritt jeweilig bei einem Druck von 250 mm mit nahezu der gleichen Zahl von Gliedern auf. Erhöht man den Druck in der Absorptionsröhre bis auf eine Atmosphäre, so wird die Bande durch eine zweite überlagert, deren Intensität und Gliederzahl mit wachsendem Druck zunimmt. Bei den Chlor- und Bromderivaten des Methans konnte diese Abhängigkeit einwandfrei nachgewiesen werden. Schwieriger war dieser Nachweis beim Methyljodid, dessen maximaler Dampfdruck bei Zimmertemperatur 331,4 mm beträgt. Aber auch dann gelang es durch Vergrößerung des Absorptionsweges, wenigstens sechs Glieder dieser zweiten Bande aufzunehmen.

Tabelle 1.

$CH_3Cl$.

| Bande 1 | | Bande 2 | | Bande 1 | | Bande 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ |
| 9030,910 | | 9023,811 | | * 8971,157 | 8,619 | 8964,620 | 8,027 |
| | 8,069 | | 8,477 | | 8,418 | | 8,456 |
| * 9022,141 | 8,690 | 9015,334 | 8,910 | 8962,739 | 8,513 | * 8956,164 | 8,485 |
| 9013,451 | 8,556 | * 9006,424 | 8,436 | 8954,226 | 8,939 | 8947,679 | |
| 9004,895 | 8,292 | 8997,988 | 8,678 | * 8945,287 | 8,157 | | |
| * 8996,603 | 8,624 | 8989,310 | 8,320 | 8937,130 | 8,724 | | |
| 8987,979 | 8,203 | * 8980,990 | 8,343 | 8928,406 | | | |
| 8979,776 | | 8972,647 | | | | | |

Mittlere Frequenzdifferenz: 8,47 $cm^{-1}$.

$CH_3Br$.

| Bande 1 | | Bande 2 | | Bande 1 | | Bande 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{b}^{eob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ |
| * 9124,992 | | 9025,078 | | 9036,344 | 9,140 | 8932,516 | 10,406 |
| — | | 9016,780 | 8,298 | 9027,030 | 9,314 | * 8922,216 | 10,300 |
| 9106,597 | 8,327 | * 9008,969 | 7,811 | * 9017,524 | 9,506 | 8910,863 | 10,353 |
| * 9098,270 | 8,798 | 8999,859 | 9,110 | 9007,875 | 9,649 | | |
| 9089,472 | 8,969 | 8990,779 | 9,080 | 8998,111 | 9,764 | | |
| 9080,503 | 8,709 | * 8981,715 | 9,064 | * 8988,426 | 9,685 | | |
| * 9072,094 | 8,724 | 8972,150 | 9,565 | 8978,572 | 9,854 | | |
| 9063,370 | 8,817 | 8962,923 | 9,227 | 8968,373 | 10,199 | | |
| 9054,553 | 9,069 | * 8952,872 | 10,051 | * 8958,187 | 10,186 | | |
| * 9045,484 | | 8942,922 | 9,950 | 8948,139 | 9,948 | | |

Mittlere Frequenzdifferenz: 9,39 $cm^{-1}$.

$CH_3J$.

| Bande 1 | | Bande 2 | | Bande 1 | | Bande 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ | $\nu_{beob}$ | $\Delta\nu$ |
| * 9132,770 | | 9043,671 | | * 9025,948 | 9,575 | | |
| — | | * 9033,839 | 9,832 | 9016,476 | 9,472 | | |
| — | | 9025,041 | 8,778 | 9007,504 | 8,972 | | |
| * 9106,514 | | 9015,501 | 9,540 | * 8996,617 | 10,887 | | |
| 9098,371 | 8,143 | * 9006,179 | 9,322 | 8985,834 | 10,783 | | |
| 9089,931 | 8,440 | 8996,523 | 9,656 | 8975,761 | 10,073 | | |
| * 9081,252 | 8,679 | | | * 8965,627 | 10,134 | | |
| 9072,583 | 8,669 | | | 8955,451 | 10,176 | | |
| 9063,727 | 8,856 | | | 8945,572 | 9,879 | | |
| * 9054,829 | 8,898 | | | * 8934,895 | 10,677 | | |
| 9044,329 | 10,500 | | | 8924,264 | 10,631 | | |
| 9035,523 | 8,806 | | | | | | |

Mittlere Frequenzdifferenz: 9,61 $cm^{-1}$.

Analog wie beim $CO_2$[1]) scheint bei den Methylhalogeniden eine zufällige Entartung darin zu bestehen, daß $\nu_1 \simeq 2\,\nu_4$ ist. Durch diese Wechselwirkung tritt eine Kopplung auf, die eine Aufspaltung in zwei Zustände ergibt. Man wird also statt einer Kombinationsbande immer zwei zu finden haben. Die vorliegenden Banden wären der Kombinationsschwingung $(2\,\nu_2 + \nu_1,\ 2\,\nu_4)$ zuzuordnen.

Von Herzberg (noch nicht veröffentlicht) ist auch beim Methan an nahezu derselben Stelle eine ähnliche einfache Bande beobachtet worden, die sehr wahrscheinlich den hier gefundenen Methylhalidbanden entspricht, so daß die im Ultrarotgebiet vorhandene Konvergenz der Halogenidbanden mit abnehmendem Atomgewicht des Halogens gegen Banden des Methans auch hier auftritt.

Bei der Deutung der Spektren der Methylhalogenide treten dieselben Schwierigkeiten auf, wie sie bereits bei der Deutung des Methanspektrums aufgetreten sind. Versucht man z. B. aus den von Cooley[2]) mit den üblichen thermischen Ultrarotmethoden gefundenen Rotationsspektren bei 7,7 und 3,3 $\mu$ das Trägheitsmoment des Methans zu bestimmen, so gerät man in größte Schwierigkeiten. Das Trägheitsmoment der 7,7 $\mu$-Bande liefert den doppelten Wert der 3,3 $\mu$-Bande. Die gleiche Schwierigkeit wurde von Bennett und Meyer[3]) bei den Ultrarotspektren der Methylhalogenide gefunden. Man erhält auch hier für das Trägheitsmoment verschiedene Werte, wenn man von verschiedenen Banden ausgeht. Zur Erklärung nehmen Teller und Tisza[4]) mit Bennett und Meyer[3]) an, daß entartete Schwingungen mehratomiger Moleküle einen mittleren Drehimpuls haben können. Sie konnten zeigen, daß die Wechselwirkung einer solchen Schwingung mit der Rotation des Moleküls berücksichtigt werden muß. Bei zweiatomigen Molekülen besteht die Wirkung der Schwingung auf die Rotation darin, daß das Trägheitsmoment einen anderen Wert annimmt. Bei Molekülen mit mehr als zwei Kernen kommt aber noch ein anderer Effekt hinzu. Kann die Schwingung in verschiedenen Molekülrichtungen mit gleicher Frequenz vor sich gehen, dann wird sich infolge der Rotation die Schwingungsrichtung ändern müssen. Diese Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation bedingt den nicht mehr symmetrischen Charakter der ganzen Bandenstruktur und ruft eine Verkleinerung der Linienabstände bei wachsender oder fallender Frequenz hervor.

---

[1]) G. Herzberg u. H. Verleger, Phys. Rev. **48**, 706, 1935. — [2]) L. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925. — [3]) N. H. Bennett u. C. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1927. — [4]) E. Teller u. L. Tisza, ZS. f. Phys. **73**, 791, 1932; L. Tisza, ebenda **82**, 48, 1933.

Um diesen Einfluß der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation berücksichtigen zu können, ist es, wie Teller gezeigt hat, notwendig, den durch diese Wechselwirkung bedingten nicht konstanten Linienabstand um die Größe $-\frac{h}{4\pi^2}\frac{\zeta}{I_A}$ zu korrigieren, worin $\zeta$ eine Konstante ist, die für den Drehimpuls einer bestimmten Grundschwingung charakteristisch ist.

Die Gleichung (4) geht nun über in die Form:

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2}\left(\frac{1-\zeta}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right). \tag{5}$$

Summiert man alle bekannten Linienabstände über sämtliche möglichen Schwingungen desselben Typus, so tritt statt des einzelnen $\zeta$ nun die Summe $\Sigma\zeta_\lambda$ auf, die mit Hilfe des Summensatzes berechenbar ist.

Vergleicht man die so berechneten Trägheitsmomente (in $g \cdot cm^2$) $I_A$ der Methylhalogenide (Tabelle 1) mit dem des Methans ($I_A = 5{,}3 \cdot 10^{-40}$), so erkennt man, daß die Halogenatome verkleinernd auf das Trägheitsmoment einwirken. Wie Teller bereits angenommen hat, werden die H-Atome von den Halogenatomen ungefähr im gleichen Maße abgestoßen, wodurch das H-Dreieck immer näher an die Figurenachse herangedrängt und damit das Trägheitsmoment verkleinert wird.

Tabelle 2.

| | $CH_3F$ | $CH_3Cl$ | $CH_3Br$ | $CH_3J$ |
|---|---|---|---|---|
| $I_A$ | $4{,}2 \cdot 10^{-40}$ | $4{,}1 \cdot 10^{-40}$ | $4{,}1 \cdot 10^{-40}$ | $4{,}1 \cdot 10^{-40}$ |
| $I_B$ | $40 \cdot 10^{-40}$ | $60 \cdot 10^{-40}$ | $80 \cdot 10^{-40}$ | $90 \cdot 10^{-40}$ |

Nielsen und Barker[1]) berichteten vor einiger Zeit über zwei photographische $\perp$ Banden des Methylchlorids bei 0,72 und 1,0 $\mu$. Die letztere wird der Kombinationsschwingung $\nu_4 + 3\nu_1$ zugeschrieben, die erstere läßt keine eindeutige Einordnung zu. Der mittlere Frequenzabstand bei der 1,0 $\mu$-Bande beträgt 6,7 $cm^{-1}$. Dieselbe und die den anderen Haliden $CH_3Br$ und $CH_3J$ entsprechende Bande ist auch auf unseren Platten, wenn auch wesentlich schwächer und stark druckverbreitert, zu erkennen. Jedenfalls zeigen diese Banden nicht die Aufspaltung in zwei Zustände, wie es bei den vorliegenden Banden der Fall ist. Über diese kurzwelligen Banden soll in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

Von Barker und Plyler[2]) wurden neuerdings die bei 13,7, 16,4 und 18 $\mu$ liegenden Absorptionsbanden des $CH_3Cl$, $CH_3Br$ und $CH_3J$ aus-

[1]) A. H. Nielsen u. E. F. Barker, Phys. Rev. **46**, 970, 1934. — [2]) E. F. Barker u. E. K. Plyler, ebenda **3**, 367, 1935.

gemessen. Die Banden sind vom || Typus und werden der Schwingung $\nu_5$ zugeschrieben. Aus der teilweise aufgelösten Struktur der Chloridbande ($\Delta\nu = 1{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$) errechnet sich unter Beibehaltung des Trägheitsmomentes um die Symmetrieachse $I_A$ aus dem Methan das Trägheitsmoment senkrecht zur Achse $I_B$ zu $50 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g \cdot cm^2}$. Die Bromidbande zeigt ebenso wie die

Tabelle 3.

| Zuordnung | $CH_3Cl$ | $CH_3Br$ | $CH_3J$ | Charakter der Bande |
|---|---|---|---|---|
| $\nu_1$, $2\nu_4$ | 2880 | 2861 | 2855 | ∥, ∥ |
| | 2967 | 2972 | 2971 | |
| $\nu_2$ | 3047 | 3061 | 3074 | ⊥ |
| $\nu_3$ | 1355 | 1305 | 1252 | ∥ |
| $\nu_4$ | 1460 | 1450 | 1445 | ⊥ |
| $\nu_5$ | 732 | 610 | 534 | ∥ |
| $\nu_6$ | 1020 | 957 | 885 | ⊥ |
| $(\nu_2 + \nu_1, 2\nu_4)$ | 5900 | | | ⊥ |
| $2\nu_2$ | 6050 | 6082 | 6120 | ∥, ⊥ |
| $\nu_2 + \nu_3$ | 4384 | | | ⊥ |
| $\nu_2 + \nu_6$ | 3981 | | | ⊥, ∥, ∥ |
| | 4048 | | | |
| | 4090 | | | |
| $\nu_2 + 2\nu_6$ | 4454 | | | ⊥ |
| $(2\nu_2 + \nu_1, 2\nu_4)$ | 8980 | 8970 | 9019 | ⊥ |
| | 8995 | 9037 | 9037 | |
| $(\nu_3 + \nu_1, 2\nu_4)$ | 4176 | | | ⊥, ∥ |
| | 4231 | | | |
| $\nu_4 + 3\nu_1$ | 10000 | | | ⊥ |
| $\nu_6 + 2\nu_5$ | 2462 | | | ⊥ |
| ? | 5400 | | | ⊥ |
| ? | 13800 | | | ⊥ |

Chloridbande deutlichst den Isotopieeffekt. Schwingt das Halogenatom gegen die $CH_3$-Gruppe, wie es bei der Schwingung $\nu_5$ der Fall ist, so wird das resultierende Spektrum für die Halogenisotope sehr empfindlich sein. Es treten also ebenfalls zwei sich überlagernde Banden auf, die aber den isotopen Molekülen $CH_3Cl^{35}$ und $CH_3Cl^{37}$ bzw. $CH_3Br^{79}$ und $CH_3Br^{81}$ zuzuordnen sind.

In der Tabelle 3 sollen alle bekannten Grund- und Kombinationsschwingungen der Methylhalogenide zusammengestellt werden.

Herrn Prof. Rau möchte ich für die Bereitstellung der Institutsmittel und für sein freundliches Interesse meinen herzlichsten Dank sagen. Ebenso danke ich Herrn Dr. Herzberg, Saskatoon, für seine wertvollen Ratschläge.

Der „Agfa" bin ich wiederum für die Überlassung ihrer außerordentlich schönen Platten zu großem Dank verpflichtet.

*Darmstadt*, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Nov. 1935.

# Zum Bogenspektrum des Rubidiums.

Von **K. W. Meißner** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 31. Oktober 1935.)

Im Hinblick auf die Resultate einer Arbeit von Datta und Bose wird darauf hingewiesen, daß die Aufspaltung der $D$-Terme des Rubidiums schon vor einigen Jahren von Ramb mit großer Genauigkeit gemessen wurde. Auch der 3 $D$-Term ist entgegen den Feststellungen von Datta und Bose doppelt.

Vor kurzem berichteten Datta und Bose über „die Vakuumspektren von Rubidium und Lithium“[1]). Zu den das Rubidiumspektrum betreffenden Abschnitten 3 und 4 der Arbeit ist zu bemerken, daß dieses Spektrum viel besser erforscht ist, als die Verfasser annehmen. Unter meiner Leitung hat schon im Jahre 1930 Ramb[2]) eine Revision des Bogenspektrums von Rubidium vorgenommen und die Wellenlängen der meisten Rubidiumlinien der Nebenserien und der Bergmann-Serie auf interferometrischem Wege zuverlässig neu bestimmt. Diese Arbeit ist den Verfassern offenbar entgangen.

In der Rambschen Arbeit wird die Duplizität der $mD$-Terme für $m = 5$ bis 8 nachgewiesen, für $m = 4$ war sie schon aus älteren Messungen bekannt. Daß der Satellit für $m = 3$ ($\lambda = 1{,}53\,\mu$) von Randall[3]) nicht gefunden wurde, liegt zweifellos an den für die Auflösung der betreffenden Linie ungenügenden Hilfsmitteln der Ultrarotspektroskopie.

Die in Ziffer 4 von Datta und Bose in bezug auf den 3 $D$-Term angestellten, jeder theoretischen Erwartung zuwiderlaufenden Betrachtungen, nach denen das $3\,^2D_{5/2}$-Niveau nicht existieren soll, werden durch die Arbeit vom Ramb als unmöglich dargetan. Dies geht aus dem Verhalten der Bergmann-Serienlinien hervor, die von Ramb als Doppellinien gemessen werden konnten. Aus der Lage der stärkeren Komponente nach größeren Wellenlängen wurde damals der Schluß gezogen, daß der $3\,^2D$-Term verkehrt ist und seine Aufspaltung 0,44 $cm^{-1}$ beträgt, ein Schluß, der durch zwei von Randall gemessene Kombinationslinien erhärtet wird.

---

[1]) S. Datta u. P. Ch. Bose, ZS. f. Phys. **97**, 321, 1935. — [2]) R. Ramb, Ann. d. Phys. (5) **10**, 311, 1931. — [3]) H. M. Randall, Astrophys. Journ. **34**, 1, 1911.

Auch der experimentelle Nachweis der Duplizität der $F$-Terme bei Rb ist über jeden Zweifel erhaben, ebenso der Nachweis, daß diese Terme verkehrt sind[1]).

Ein näherer Vergleich des Wellenlängenmaterials der Datta-Boseschen und der Rambschen Arbeit zeigt Differenzen der Wellenlängenwerte, die in den meisten Fällen 0,1 bis 0,2 Å betragen. Die Rambschen Werte sind auf $\pm$ 0,002 Å genau. Ob die Verschiedenheit der Lichtquellen zur Erklärung der großen, vollkommen unsystematischen Abweichungen ausreicht, ist sehr zweifelhaft.

*Frankfurt a. M.*, Physikalisches Institut der Universität, den 29. Oktober 1935.

---

[1]) Vgl. dazu auch K. W. Meißner u. O. Masaki, Ann. d. Phys. (5) **10**, 325, 1931.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

# Zusammenhang der Emissionskonstanten von Einkristallen und von vielkristallinem Material.

Von **A. Recknagel** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1935.)

Unter der allgemeinen Annahme, daß die Glühemission von Einkristallen durch eine Richardson-Gleichung bestimmt ist, in der die Mengenkonstante $A$ und die Austrittsarbeit $w$ von der kristallographischen Orientierung der emittierenden Fläche abhängig sind, werden die entsprechenden Konstanten $\bar{A}$ und $\bar{w}$ für vielkristalline Gefüge bestimmt. Die Rechnungen werden für Kristalle von kubisch- und hexagonal- (bzw. tetragonal-) holoedrischer Struktur durchgeführt. Setzt man bei den Einkristallen insbesondere $A = \text{const} = 120\ \text{Amp/cm}^2\,\text{Grad}^2$ und läßt nur $w$ veränderlich, so ergibt sich für vielkristallines Material stets ein Wert von $\bar{A}$, der kleiner ist als 120. Wenn die Unterschiede der Austrittsarbeiten einige Zehntel Elektronenvolt betragen, so findet man, daß $\bar{A}$ bei einem feinkristallinen Gefüge bis unter den halben Wert der für die Einkristalle gültigen Größe sinken kann. Dies eröffnet eine Möglichkeit, die bei vielen reinen Metallen in der Nähe von 60 liegenden Meßwerte von $A$ mit dem theoretischen Wert 120 in Einklang zu bringen.

*Einleitung.* Es ist bekannt, daß die langwellige Grenze beim Photoeffekt für verschiedene Kristallflächen eines und desselben Metalles verschiedene Werte besitzt[1]). Auch für die Austrittsarbeit bei Glühelektronenemission hat man ähnliche Differenzen zu erwarten. Diese Möglichkeit wurde bei Kathoden mit Oberflächenschichten von Compton und Langmuir[2]) und von Becker[3]) zur Erklärung der mangelhaften Sättigung bei kleinen angelegten Feldern herangezogen. Sie dachten sich die Kathode schachbrettförmig aus Flecken abwechselnder Austrittsarbeit gebildet. Es gelang ihnen, auf diese Weise die bei kleinen äußeren Feldstärken auftretenden Erscheinungen zu erklären („Fleckentheorie").

Als direkter Beweis für die Fleckentheorie können, worauf Becker hingewiesen hat, elektronenoptische Kathodenbilder betrachtet werden. Insbesondere zeigen die Bilder von Kristallstrukturen, bei denen die einzelnen Kristallite sich durch verschieden starke Emission unterscheiden, daß in diesem Falle die „Flecken" die Kristallite der Kathode sind. Compton und Langmuir hatten ihre Fleckentheorie ursprünglich nur auf Ka-

[1]) Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten findet sich z. B. bei H. Rukop, W. Schottky und R. Suhrmann, Die Physik **3**, 133, 1935. — [2]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 123, 1930. — [3]) J. A. Becker, ebenda **7**, 95, 1935, siehe auch L. B. Linford, ebenda **5**, 34, 1933.

thoden mit Oberflächenschichten angewandt. Aus dem Auftreten von Strukturbildern bei reinen Metallen[1]) wissen wir jedoch, daß auch hier Emissionsunterschiede (Flecken) auftreten können.

Infolge der Emissionsunterschiede bei den einzelnen in der Kathodenoberfläche liegenden Kristalliten ergeben die üblichen Messungen nur Mittelwerte für die Emissionskonstanten[2]). Wie diese Mittelwerte, die für genügend feinkristallines Gefüge aber eine durchaus allgemeine Gültigkeit besitzen, mit den wirklichen Konstanten der Einkristalle zusammenhängen, scheint noch nicht quantitativ untersucht zu sein. Insbesondere scheint man noch nicht versucht zu haben, über die oben erwähnte „Schachbrettkathode" hinaus zu einer Berücksichtigung der Kristallsymmetrie zu gelangen. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Lücke auszufüllen.

*Durchführung der Rechnungen.* Wenn man annimmt, daß die einzelnen Kristallite eines vielkristallinen Gefüges die Richardson-Gleichung mit temperaturunabhängigem $A$ und $b$ erfüllen, so lautet der von großen Feldstärken her mit Hilfe einer Schottky-Geraden nach Feld Null extrapolierte spezifische Emissionsstrom[3])

$$i = \frac{\sum_n f_n A_n T^2 e^{-\frac{b_n}{T}}}{\sum_n f_n}. \qquad (1)$$

[1]) So fanden E. Brüche u. H. Mahl (ZS. f. techn. Phys., im Erscheinen) bei reinem Wolfram selbst nach Entgasen bei 3000° K noch Strukturbilder. — [2]) D. Schenk, Ann. d. Phys. **23**, 240, 1935. — [3]) Infolge der zwischen den einzelnen Kristalliten vorhandenen Kontaktpotentiale bildet sich vor der Kathode ein Potentialgebirge aus. Die in die Richardson-Gleichung eingehende effektive Austrittsarbeit der einzelnen Kristallite wird durch dieses Potentialgebirge, welches die bekannten Abweichungen des Emissionsstromes von der Schottky-Geraden hervorruft, wesentlich beeinflußt. Die effektive Austrittsarbeit ist nicht nur für verschiedene Kristallflächen verschieden, sie ändert sich strenggenommen auch innerhalb eines einzelnen Kristallits je nach den Austrittsarbeiten der umgebenden Kristallite. Diese letztere Tatsache scheint jedoch wenig wichtig zu sein. Betrachten wir nämlich ein elektronenoptisches Strukturbild, so zeigt der Augenschein ohne weiteres, daß die Emission innerhalb eines Kristallits sehr genau konstant ist. Direkte Messungen (Schenk, l. c.) bestätigen dies. Nur an den Korngrenzen treten Störungen auf, die aber von untergeordneter Bedeutung sind. Wir können daher so rechnen, als ob die effektive Austrittsarbeit für eine Kristallitfläche konstant sei. Bei starken Feldern verschwindet der Einfluß der Kontaktpotentiale überhaupt, d. h. die Kristalle emittieren so, als ob sie voneinander unabhängig seien. Wir werden daher den von starken Feldern her mit Hilfe einer Schottky-Geraden nach Feld Null extrapolierten Strom berechnen. Bei dieser Größe geht in die Richardson-Gleichung die wahre Autrittsarbeit der einzelnen Kristallite ein. Über den Vergleich der so berechneten Größe mit den Messungen vgl. auch S. Dushman, Rev. Mod. Phys. **2**, 1930, besonders S. 393.

Hier ist $b_n$ die Austrittsarbeit in Grad; $\sum_n$ bedeutet die Summation über die vorhandenen Kristallite mit der emittierenden Fläche $f_n$. Tragen wir $\ln \frac{i}{T^2}$ als Funktion von $1/T$ auf, so erhalten wir nicht wie bei der einfachen Richardson-Gleichung eine Gerade. Es zeigt sich jedoch, daß die Kurve nur wenig gekrümmt ist, so daß man sie in nicht zu großen Temperaturbereichen durch Geraden annähern kann. Diese Geraden kann man als Tangenten der wahren Emissionskurve auffassen. Damit ergibt sich eine Regel, wie man die mittlere Austrittsarbeit $\bar{b}$ aus den wahren zu berechnen hat:

$$\bar{b} = -\frac{\mathrm{d} \ln \frac{i}{T^2}}{\mathrm{d} \frac{1}{T}} = \frac{\sum_n f_n A_n b_n e^{-\frac{b_n}{T}}}{\sum_n f_n A_n e^{-\frac{b_n}{T}}}. \tag{2}$$

Der Einfachheit halber werden wir $b_n$ in zwei Teile zerlegen: in einen konstanten und in einen mit der Kristallfläche veränderlichen Teil: $b_n = b_k + b_v$. Diese Zerlegung möge so vorgenommen werden, daß $b_v$ an einer oder mehreren Stellen verschwindet; $b_v$ messe die Schwankungen in der Austrittsarbeit.

Man findet dann

$$\bar{b} = b_k + \frac{\sum_n f_n A_n b_v e^{-\frac{b_v}{T}}}{\sum_n f_n A_n e^{-\frac{b_v}{T}}}. \tag{3}$$

Der Mittelwert $\bar{A}$ der Mengenkonstanten bestimmt sich aus dem Schnittpunkt der an die wahre Emissionskurve gelegten Tangente mit der Achse $1/T = 0$:

$$\ln \bar{A} = \ln \frac{\sum_n f_n A_n e^{-\frac{b_v}{T}}}{\sum_n f_n} + \frac{\sum_n f_n A_n \frac{b_v}{T} e^{-\frac{b_v}{T}}}{\sum_n f_n A_n e^{-\frac{b_v}{T}}}. \tag{4}$$

Die Diskussion dieser Gleichungen erfolgt später.

Wenn wir eine Kathode aus genügend feinkristallinem Material haben, so liegen alle möglichen Kristallflächen in der Kathodenoberfläche, und zwar ist die Wahrscheinlichkeit für alle Flächennormalen gleich, falls nicht besondere Umstände (z. B. geeignete mechanische Vorbehandlung) vorliegen.

Wir können daher unsere Kathode ersetzt denken durch eine aus einem Einkristall gedrehte Kugel, die die gleiche Oberfläche hat wie die Kathode. Die Austrittsarbeit stellen wir dar als Funktion der Richtungskosinus $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ der Flächennormalen. Diese Funktion denken wir uns nach den $\alpha_i$ entwickelt und brechen nach den ersten Gliedern ab. Anschaulich bedeutet dies, daß zwischen den für bestimmte Flächen bekannten Werten der Emissionskonstanten eine durch die Kristallsymmetrie bestimmte einfache Interpolation vorgenommen wird. Dann ergibt sich z. B. für die hexagonale und tetragonale Holoedrie:

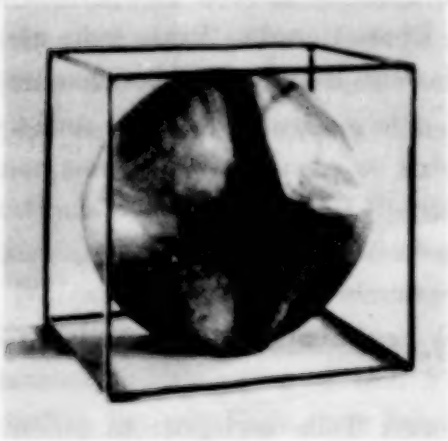


Fig. 1. Die Austrittsarbeit für kubische Kristalle.

$$\left.\begin{aligned} b_n &= b_k + \Delta b \cdot \alpha_3^2, \\ A_n &= A_k + \Delta A \cdot \alpha_3^2. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$b_k$ und $A_k$ sind die Konstanten für Richtungen senkrecht zur hexagonalen (bzw. tetragonalen) Achse. Trägt man vom Koordinatenanfangspunkt aus in jeder Richtung die zugehörige Größe von $b_n$ oder $A_n$ auf, so erhält man eine ellipsoidähnliche Rotationsfigur mit der hexagonalen Achse als Rotationsachse.

Für die kubische Holoedrie ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} b_n &= b_k + \lambda_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \lambda_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \\ A_n &= A_k + \mu_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \mu_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$b_k$ und $A_k$ sind hier die Werte für die Würfelflächen.

Auf diese beiden Fälle werden wir die Rechnungen beschränken, und zwar wollen wir für jeden Fall der kubischen Holoedrie noch annehmen $\lambda_1 = \mu_1 = 0$, da nicht genügend experimentelles Material bekannt ist, um den allgemeineren Ansatz auszunutzen. Ferner setzen wir

$$\lambda_2 = 27\, \Delta b, \quad \mu_2 = 27\, \Delta A.$$

$\Delta b$ bzw. $\Delta A$ sind dann die größten Differenzen in $b$ bzw. $A$. An Stelle der ellipsoidähnlichen Figur tritt hier eine Fläche der Fig. 1. Wenn man mit diesen einfachen Formeln rechnet, hat man den Vorteil, daß man nur die Größe

$$F = \frac{\sum_n f_n \cdot e^{-\frac{b_n}{T}}}{\sum_n f_n} \tag{7}$$

zu bestimmen braucht. Die übrigen in (3) und (4) vorkommenden Ausdrücke ergeben sich aus $F$ durch Differentiation nach $1/T$. So wird

$$\bar{b} = b_k - \frac{\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\dfrac{1}{T}} - \dfrac{\Delta A}{A_k}\cdot\dfrac{1}{\Delta b}\cdot\dfrac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}\dfrac{1}{T}^2}}{F - \dfrac{\Delta A}{A_k}\cdot\dfrac{1}{\Delta b}\cdot\dfrac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\dfrac{1}{T}}} \tag{8}$$

und

$$\ln \bar{A} = \ln A_k\left(F - \frac{\Delta A}{A_k}\cdot\frac{1}{\Delta b}\cdot\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}\dfrac{1}{T}}\right) + \frac{\bar{b} - b_k}{T}\,. \tag{9}$$

Die Gleichungen (7), (8) und (9) bleiben auch bei einem beliebig allgemeineren Ansatz für $b_n$ noch gültig, wenn $A_n$ konstant ist ($\Delta A = 0$).

Für die Größe $F$ findet man

$$F_{\substack{\text{hex.}\\(\text{tetr.})}} = \int e^{-\frac{\Delta b}{T}\alpha_3^2}\,\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{-\frac{\Delta b}{T}\cos^2\vartheta}\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \sqrt{\frac{T}{\Delta b}}\int_0^{\sqrt{\frac{\Delta b}{T}}} e^{-u^2}\,\mathrm{d}u, \quad \text{falls } \Delta b > 0, \tag{10}$$

$$= \sqrt{\frac{T}{|\Delta b|}}\int_0^{\sqrt{\frac{|\Delta b|}{T}}} e^{+u^2}\,\mathrm{d}u, \quad \text{falls } \Delta b < 0. \tag{10'}$$

Die hier stehenden Integrale können bekannten Tabellen entnommen werden.

Ferner ergibt sich

$$F_{\text{kub.}} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{-\frac{27}{16}\cdot\frac{\Delta b}{T}\sin^2\vartheta\cdot\sin^2 2\vartheta\sin^2 2\varphi}\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{27}{32}\frac{\Delta b}{T}\sin^2\vartheta\sin^2 2\vartheta}\cdot J_0\left(i\frac{27}{32}\frac{\Delta b}{T}\sin^2\vartheta\sin^2 2\vartheta\right)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta. \tag{11}$$

$J_0$ ist die Bessel-Funktion nullter Ordnung. Dieses Integral wurde für einige Werte von $\Delta b/T$ graphisch ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| $\frac{27}{32}\frac{\Delta b}{T}$ | $-4{,}0$ | $-3{,}8$ | $-3{,}6$ | $-3{,}4$ | $-3{,}2$ | $-3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_{\text{kub}}$ | 10,2 | 8,70 | 7,42 | 6,32 | 5,38 | 4,67 |

*Diskussion.* Was wir an allgemeinen Aussagen über $\bar{A}$ und $\bar{b}$ machen können, ergibt sich aus den Gleichungen (1), (3) und (4).

Für $\bar{A}$ findet man, daß es stets kleiner als das arithmetische Mittel der $A_n$ ist:

$$\bar{A} < \frac{\sum_n f_n A_n}{\sum_n f_n}.$$

Wenn insbesondere $A_n = \text{const} = 120$ Amp./cm² Grad² ist, so ist $\bar{A}$ stets kleiner als dieses wirkliche $A_n$. Die bei einigen Metallen auftretenden Werte, die viel größer sind als 120, können also *nicht* durch die Verschiedenheit der Austrittsarbeit erklärt werden.

Auch für $\bar{b}$ ergibt sich eine obere Grenze:

$$\bar{b} < \frac{\sum_n f_n A_n b_n}{\sum_n f_n A_n}.$$

Diese obere Grenze stimmt nur für $A_n = \text{const}$ mit dem arithmetischen Mittel der $b_n$ überein. Doch liegt sie stets noch unter dem größten überhaupt vorkommenden Wert von $b_n$.

Die oberen Grenzen von $\bar{A}$ und $\bar{b}$ werden für $T = \infty$ erreicht. Wenn $T$ von $\infty$ gegen 0 geht, so fallen $\bar{A}$ und $\bar{b}$ monoton. Die unteren Grenzen sind durch den kleinsten überhaupt auftretenden Wert von $b_n$ ($b_{\text{min}}$) bestimmt.

$$\bar{A} > \frac{f_{[b_n = b_{\text{min}}]}}{\Sigma f_n} \cdot A_{[b_n = b_{\text{min}}]},$$

$$\bar{b} > b_{\text{min}}.$$

Über die Ergebnisse der Rechnungen bei hexagonalen (bzw. tetragonalen) Kristallen unterrichten uns die Fig. 2 und 3. Diese stellen dar, wie $\bar{A}$ und $\bar{b}$ von den Werten bei Einkristallen und von der Temperatur abhängen. Die Differenzen der Austrittsarbeit kommen im wesentlichen in der Form $\Delta b/T$ vor. Dies ist natürlich durch die besonders einfache Form des Ansatzes (5) bedingt. Zur schnelleren Orientierung sei erwähnt, daß bei negativen Werten von $\Delta b/T$ die hexagonale Achse die kleinere Aus-

trittsarbeit aufweist. Sonst ist es umgekehrt. Da $A$ nicht negativ werden kann, ist $-1$ die eine Grenze für $\Delta A/A_k$. Die andere ist $\infty$. Hält man etwa $|\Delta b|$ konstant, so kann man den Verlauf von $\bar{b}$ aus Fig. 2 ersehen, wenn man die Figur für negative $\Delta b/T$ an einer horizontalen Ebene mit der Ordinate 0,5 spiegelt.

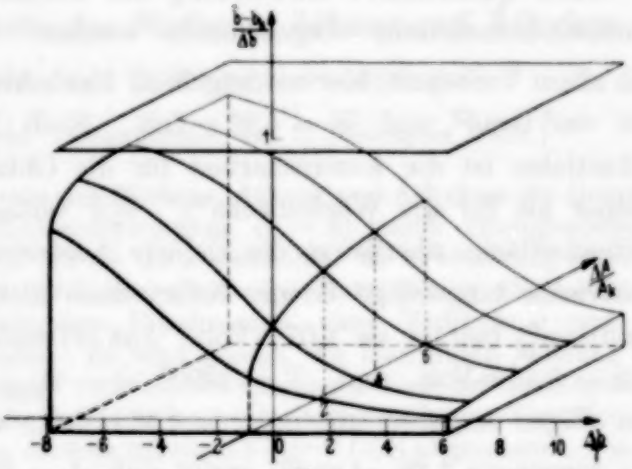


Fig. 2. Verlauf von $\bar{b}$ für vielkristalline Gefüge.

Auffallend ist die Unsymmetrie von $\bar{A}$ und $\bar{b}$ in $\Delta b/T$. Der quantitative Verlauf ist für negative $\Delta b/T$ ganz anders als für positive. Beispielsweise fällt $\bar{A}$ für $A_n = \text{const}$ bei positiven $\Delta b/T$ viel langsamer ab als bei negativen. Diese Unterschiede zeigen den Einfluß des Kristallsystems und begründen im einzelnen die Berechtigung der Forderung, daß man über die Schachbrettkathode hinaus auch die Symmetrie der Kristalle berücksichtigen müsse.

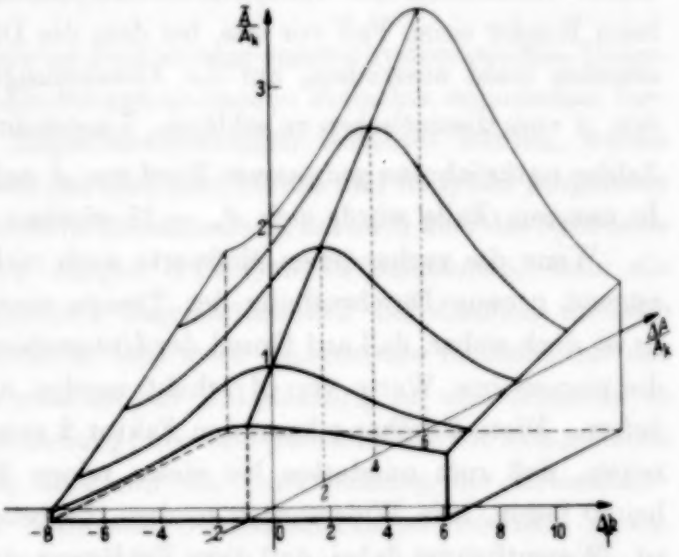


Fig. 3. Verlauf von $\bar{A}$ für vielkristalline Gefüge.

Soweit bis jetzt bekannt ist, liegen die Differenzen in den Austrittsarbeiten in der Größenordnung von einigen Zehnteln e-Volt. Nehmen wir dies als normal an, so dürften Werte von $\Delta b/T = 5$ noch möglich sein (bei $1160^0$ K würde dies einem Unterschied der Austrittsarbeiten von 0,5 e-Volt entsprechen). Für diesen Wert von $\Delta b/T$ findet man aus Fig. 3 für konstantes $A_n$ Werte von $\bar{A}/A_k$, die ungefähr $^1/_2$ betragen. Setzt man für $A_k = A_n$ den theoretischen Wert 120 Amp./cm$^2$ Grad$^2$, so ergibt sich demnach, daß $\bar{A}$ leicht kleiner als 60 sein kann. Nun ist bekannt, daß bei vielen reinen Metallen die gemessenen Werte von $A$ in der Größenordnung von 60

liegen. Diese Abweichungen vom theoretischen Werte 120 können also sicher oft zwanglos auf die Unterschiede in den Austrittsarbeiten zurückgeführt werden.

Eine quantitative Anwendung der Rechnungen kann beim Kupfer (kubisch-holoedrisch) vorgenommen werden. Diese wollen wir, jedoch mit allem Vorbehalt, hier wiedergeben. Nach Ameiser[1]) ist $\bar{A} = 4{,}6$ Amp. pro cm$^2$ Grad$^2$ und $\bar{w} = 4{,}26$ e-Volt. Nach Messungen von Kontaktpotentialen ist die Austrittsarbeit für die Oktaederfläche um 0,46 e-Volt kleiner als für die Würfelfläche[2]). Wir wollen annehmen, daß bei der Oktaederfläche überhaupt die kleinste Austrittsarbeit auftritt. Die lichtelektrische langwellige Grenze liefert diese kleinste Austrittsarbeit. Nach Gudden[3]) beträgt sie 4,07 e-Volt. Aus (8) und (11) findet man nun mit $\Delta w = 0{,}46$ e-Volt und $T = 1300^0$ $\bar{w} - w_{(100)} = -0{,}36$ e-Volt. Nach den obigen Angaben gilt $w_{(100)} = 4{,}53$ e-Volt, also $\bar{w} = 4{,}17$ e-Volt gegen das gemessene 4,26. Aus (9) ergibt sich $\bar{A} = 33$ Amp./cm$^2$ Grad$^2$. Wenn unsere Annahmen der Wirklichkeit entsprechen, so haben wir demnach beim Kupfer einen Fall vor uns, bei dem die Differenzen in den Austrittsarbeiten nicht ausreichen, um die Abweichungen des gemessenen Wertes von $\bar{A}$ vom theoretischen zu erklären. Umgekehrt erlauben die angegebenen Zahlen natürlich den gemessenen Wert von $\bar{A}$ auf den wahren zu reduzieren. In unserem Falle würde sich $A_n = 17$ ergeben.

Wenn die vorhandenen Meßwerte auch nicht ausreichen, um eine genügend genaue Durchrechung der Theorie sinnvoll erscheinen zu lassen, so ist doch sicher, daß auf Grund der Unterschiede in den Austrittsarbeiten die gemessenen Werte von $A$ erhöht werden müssen, um die wahren zu liefern. Diese Erhöhung kann den Faktor 2 erreichen. Das scheint uns zu zeigen, daß zum mindesten bei vielen reinen Metallen, wo die Meßwerte bei 60 liegen, kein Widerspruch zu dem theoretischen Wert 120 vorhanden ist. Wesentlich ist dabei, daß diese Erklärung ohne weitere Zusatzannahme aus bekannten experimentellen Tatsachen folgt.

---

[1]) J. Ameiser, ZS. f. Phys. **69**, 111, 1931. — [2]) B. A. Rose, Phys. Rev. **44**, 585, 1933. — [3]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Jul. Springer, 1928.

# Quantitative Absorptionsmessungen an den CH-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasserstoffe.

## I. Die Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens.

Von **B. Timm** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1935.)

**Es wird für 18 Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens die Gesamtabsorption der dritten CH-Oberschwingung ($v = 4$) durch photographische Photometrie im Bereiche von 0,8 bis 0,9 $\mu$ bestimmt. In Erweiterung früherer Rechnungen von Dunham wird eine allgemeine Entwicklung abgeleitet für den Zusammenhang zwischen dem Dipolmoment einer Verbindung und der Absorptionsstärke ihrer Banden. Es wird gezeigt, wie man durch Messung der Gesamtabsorption in einer Serie von Oberschwingungen auch bei homöopolarer Bindung zu einer Bestimmung des Dipolmomentes kommen kann. Das Moment der aliphatischen CH-Valenz wird zu 0,3 bis 0,4 · $10^{-18}$ CGS abgeschätzt. Ferner ist die Absorptionsstärke der CH-Frequenzen in erster Näherung der Anzahl der CH-Bindungen im Molekül proportional.**

*§ 1. Einleitung.* In weiterer Fortsetzung unserer systematischen Untersuchungen an den Rotationsschwingungsbanden einfacher organischer Verbindungen soll hier über Intensitätsmessungen berichtet werden, welche wir an den Halogenderivaten des Methans, Äthans und Äthylens ausgeführt haben. Sie wurden in der Absicht unternommen, um auch über das *elektrische* Verhalten der CH-Bindung einigen Aufschluß zu bekommen, denn die bisher immer nur durchgeführte Lagebestimmung der Banden und die Untersuchung ihrer Feinstruktur läßt zwar weitgehende Schlüsse auf das dynamisch-geometrische Verhalten der CH-Bindung zu und ermittelt so das Gesetz der *Massen*verschiebung; über die parallel dazu vor sich gehende *Ladungs*verschiebung kann aber nur die Untersuchung der Intensitätsverteilung innerhalb einer Serie von Oberschwingungen Auskunft geben.

Leider liegt nun ein größeres, für diese Zwecke wirklich brauchbares Meßmaterial noch nicht vor, und zwar hauptsächlich wegen der hinreichend bekannten Schwierigkeiten ultraroter Meßmethodik. Will man nämlich wahre Extinktionskoeffizienten ermitteln — und die Anforderungen, welche hier an die Meßgenauigkeit gestellt werden, sind wesentlich höhere, als man allgemein anzunehmen pflegt —, so ist die Verwendung eines Spektralapparats mit sehr großer Dispersion unbedingt notwendig. Da man aber im Hinblick auf die erforderliche Lichtstärke hierauf meistens verzichten mußte, griff man in allen den Fällen, wo die Bandenauflösung nicht genügend groß war, zu der bekannten Methode der „Extrapolation auf die

Schichtdicke Null", um auf diese Weise die durch unzulängliche Dispersion bedingten scheinbaren Abweichungen vom Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz zu eliminieren. Nach einem anderen, seltener angewandten Verfahren wird bei Gasuntersuchungen durch Druck eine künstliche Verbreiterung der Linien und Banden herbeigeführt[1]); diese Methode beruht aber auf so vielen unbewiesenen Voraussetzungen, daß ihre Anwendung zum mindesten bei kleiner Dispersion des Spektralapparats nicht empfohlen werden kann[2]). Andererseits macht aber bei Flüssigkeiten, die ohne Feinstruktur in den Banden absorbieren, die genaue Bestimmung der Schichtdicke wegen der im langwelligen Ultraroten meist recht großen Absorptionsstärke einige Schwierigkeiten, ohne daß die auf zu geringe Dispersion zurückzuführenden Fehler gänzlich vermieden werden können. Erschwerend kommt nämlich auch noch die Tatsache hinzu, daß bei *mehr*atomigen Molekülen im langwelligen Ultraroten häufige Überlagerungen von Banden gänzlich verschiedenen Ursprungs stattfinden, die schon bei der Schwingungsanalyse des Spektrums unangenehm empfunden werden und die bei Intensitätsmessungen naturgemäß noch störender wirken müssen. *Überlagerungsfreie, nicht zu stark absorbierende Banden und hinreichende Dispersion sind somit die beiden unerläßlichen Voraussetzungen genauer Absorptionsmessungen*, und so ist es zu erklären, daß bisher nur bei einigen *zwei*atomigen Verbindungen Ansätze derartiger Intensitätsmessungen vorliegen. Wir konnten nun bei unseren Untersuchungen beide Bedingungen leicht erfüllen, denn das von uns verwendete Konkavgitter (3 m) hatte eine lineare Dispersion von 5,8 Å/mm und die benutzte Spaltbreite entsprach im Spektrum einem Bereich von nur 0,3 bis 0,5 Å bei einer Gesamtbreite der Banden von 100 bis 500 Å. Ferner kam, wie durch bereits vorliegende Untersuchungen[3]) hinreichend bewiesen werden konnte, in dem von uns untersuchten Spektralbereich von 8000 bis 9000 Å lediglich die Absorption der dritten Oberschwingung ($v = 4$) der CH-Frequenz in Betracht, Serien anderer Valenz- und Deformationsschwingungen waren jedenfalls in diesem Bereich bereits so weit abgeklungen, daß hier Überlagerungen durch sie nicht mehr zu befürchten waren. Indessen sind wir bei der Auswertung auf das zeitraubende photographische Verfahren angewiesen, da andere von uns versuchsweise angewandte Methoden, wie z. B. die Messung mit Photozellen, vorläufig noch keine genügende Empfindlichkeit hatten.

---

[1]) E. Bartholomé, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 131, 1933. — [2]) E. C. Kemble, Journ. chem. Physics **3**, 316, 1935. — [3]) R. Mecke u. O. Vierling, ZS. f. Phys. **96**, 559, 1935; R. Mecke u. P. Gänswein, erscheint demnächst in der ZS. f. Phys.

Das eigentliche Ziel unserer Untersuchungen — Aufschluß zu bekommen über den funktionellen Zusammenhang zwischen Ladungsverteilung und Kernabstand einer Bindung — konnte wegen des Fehlens der erforderlichen Messungen im langwelligen Ultraroten zunächst also noch nicht erreicht werden. Wir mußten uns daher vorläufig auf die Erforschung von zwei Teilaufgaben beschränken, welche wir jedoch als einen wesentlichen Schritt in der bezeichneten Richtung ansehen. Diese Teilprobleme aber sind:

1. Durch Messung an der gleichen Oberschwingung den Einfluß von elektrischen Kräften der *Nachbarmoleküle* auf die Absorptionsstärke der Bande zu untersuchen (Gas-Flüssigkeitsvergleich). Über diese Untersuchung werden wir in Kürze berichten.

2. Durch einen entsprechenden Vergleich homologer Verbindungen den konstitutionellen Einfluß von Nachbargruppen des *gleichen* Moleküls auf die Ladungsverteilung in der CH-Bindung zu studieren.

Bei der überaus großen Zahl organischer Verbindungen einerseits und dem beträchtlichen Arbeitsaufwand für photographische Intensitätsmessungen andererseits war selbstverständlich eine starke Beschränkung in der Auswahl der zu untersuchenden Verbindungen erforderlich. Wenn wir daher hier zunächst die Halogenderivate der einfachsten Kohlenwasserstoffe wählten, so deshalb, weil wir feststellen wollten, ob das Halogenatom auf die *Ladungsverteilung* einen ähnlich geringen Einfluß ausübt, wie er sich für die *Bindungsstärke* aus der Frequenzlage ergibt. Ist dies der Fall, so muß nämlich die Gesamtabsorption der Bande $A = \int \varepsilon \, d\nu$ [strenger das in Gleichung (4) definierte Quadrat des Übergangsmoments $\overline{\mu_{0\nu}}^2$] proportional mit der Zahl der CH-Bindungen im Molekül anwachsen. Im vorliegenden Falle ist diese Proportionalität verhältnismäßig gut erfüllt und darf daher als ein weiterer Beweis angesehen werden für die Richtigkeit des der ganzen Stereochemie zugrunde liegenden Aufbauprinzips von der *Selbständigkeit einer Valenzbindung und der Additivität der Valenzeigenschaften.*

*§ 2. Aufnahmetechnik und Fehlerschätzung.* Da die meisten der von uns untersuchten Substanzen bei Zimmertemperatur flüssig sind und wir uns hier auf die Untersuchung dieses Aggregatzustandes beschränken wollten, konnten wir sie in einfachen Glasrohren mit planen Abschlußfenstern von 10 bis 50 cm Länge in den Lichtweg bringen. Nur für die wenigen gasförmigen, jedoch leicht kondensierbaren Substanzen wurde ein Druckrohr benutzt, in welches sie nach vorheriger Reinigung und Kondensation in fester Kohlensäure eingefüllt wurden. Die Aufnahmen selbst erfolgten in allen Fällen bei Zimmertemperatur.

Die Aufstellung des Gitters ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden[1]), so daß wir uns darauf beschränken können, mitzuteilen, daß derartige Intensitätsmessungen an die Stabilität der ganzen Anordnung, vor allen Dingen was die Erhaltung der einmal vorgenommenen Ausleuchtung während des ganzen Zeitraumes der Untersuchung betrifft, die allergrößten Anforderungen stellt.

Um die Schwärzungen der photographischen Platte direkt in Intensitäten umrechnen zu können, wurde in dem sagittalen Brennpunkte des Gitters (69 cm vor dem Spalt) nach dem Vorgang von Frerichs[2]) ein photographisch hergestellter Stufenkeil angebracht, welcher nun zugleich mit dem Spektrum auf der Platte scharf abgebildet wurde. Schließlich wurde noch das Spektrum des Eisenbogens in zweiter Ordnung aufgenommen, um die Wellenlängenskale festzulegen.

Die Eichung der fünf Stufen des Keiles erfolgte in seiner Aufstellung am Gitter unter genau denselben Verhältnissen, wie sie auch bei den eigentlichen Absorptionsaufnahmen herrschten. Zu diesem Zwecke wurden auf ein und derselben Platte an einer bestimmten Stelle im Spektrum nacheinander bis zu zwölf Aufnahmen bei *genau gleicher* Belichtungszeit, aber verschiedener Breite des geeichten Präzisionsspaltes gemacht. Da das Spektrum praktisch normal und die Dispersion genügend groß ist, besteht in diesem Falle Proportionalität zwischen Spaltbreite und Helligkeit im Spektrum. Es konnte also durch Photometrieren der nacheinander bei verschiedener Spaltbreite gemachten Aufnahmen die Schwärzungskurve der Platte bestimmt, und durch Photometrieren der einzelnen Stufen unter Benutzung dieser Schwärzungskurve deren Intensität ermittelt werden. Die Mittelwerte für die einzelnen Stufen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Genauigkeit dieser Mittelwerte beträgt etwa 1%. In dem bei unseren Messungen benutzten Spektralbereich von 0,8 bis 0,9 μ zeigte dieser photographisch hergestellte Keil neutralgraue Absorption. Das Bild des Stufenkeiles erstreckt sich in der Höhe nur über einen kleinen Teil des eigentlichen Spektrums, und daher konnten auf jeder Platte zwei Längsregistrierungen

Tabelle 1. Schwärzungen des Stufenkeiles.

| Stufe | Relative Intensität | log $J_0/J$ | Stufe | Relative Intensität | log $J_0/J$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 100% | 0,000 | 3 | 22 | 0,658 |
| 1 | 50 | 0,301 | 4 | 15 | 0,825 |
| 2 | 33 | 0,482 | | | |

[1]) R. Mecke u. P. Gänswein, l. c. — [2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 523, 1926.

(oberhalb und unterhalb des Stufenkeiles) ausgeführt werden. Das erwies sich als vorteilhaft, um den Einfluß der unvermeidlichen lokalen Plattenfehler weitgehend zu eliminieren.

Die Spektralaufnahmen wurden in der Weise ausgewertet, daß durch *Längs*registrierung die Verteilung der Schwärzung in der Bande bestimmt und durch *Quer*registrierung die Schwärzungskurve der Platte ermittelt wurde. Mit dieser konnte dann die Verteilung der Intensität in der Bande berechnet werden und aus ihr folgt der Verlauf der Extinktion gemäß der Beziehung

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \varepsilon c d.$$

$\varepsilon$ ist der molare *dekadische* Extinktionskoeffizient[1]), $c$ die Konzentration in Mol/Liter und $d$ die Schichtdicke in cm. Die Intensität $J_0$ ließ sich leicht aus der Schwärzung des Untergrundes vor und hinter der Absorptionsstelle interpolieren; in Zweifelsfällen wurde sie aus einer besonderen Aufnahme ohne absorbierende Substanz bestimmt. Im allgemeinen wurden die Aufnahmen bei verschiedenen Schichtdicken gemacht, um jeweils die günstigsten Bedingungen für die Meßgenauigkeit einzuhalten.

Sind nämlich alle Intensitätsmessungen $(J/J_0)$ mit einem bestimmten *relativen* Fehler $\eta$ behaftet, so hat die Extinktion $E = \log J_0/J$ somit den *Absolut*fehler $\Delta E = \frac{\eta}{2{,}30}$ und der Extinktionskoeffizient $\varepsilon$ den Fehler $\Delta \varepsilon = \frac{\eta}{2{,}30\, c \cdot d}$. Man ist daher bei schwacher Absorption auch bei einer guten Meßmethodik (d. h. kleines $\eta$) gezwungen, die Extinktion selbst groß zu machen, also die größte, meßtechnisch noch tragbare Schichtdicke zu wählen, um so eine ausreichende *relative* Genauigkeit

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\eta}{2{,}30 \cdot E}$$

für den Extinktionskoeffizienten zu erhalten. Nun benötigen wir später aber nicht diesen, sondern die Gesamtabsorption

$$A' = \int \varepsilon' \, \mathrm{d}\nu,$$

und diese ist dann mit einem Absolutfehler $\Delta A'$ behaftet:

$$\Delta A' = \frac{2{,}30 \cdot \Delta E \cdot \Delta \nu}{c \cdot d},$$

[1]) $\varepsilon' = 2{,}30 \cdot \varepsilon$ und $A' = 2{,}30\, A$ sollen sich auf den natürlichen Logarithmus beziehen, mit dem wir später zu rechnen haben.

wo $\Delta\nu$ die gesamte Frequenzbreite der Bande bedeutet. Bei schwach absorbierenden Substanzen und zugleich breiten Banden, d. h. großem $\Delta\nu/A$, ist es daher nicht leicht, hier eine ausreichende relative Meßgenauigkeit

$$\frac{\Delta A'}{A'} = \frac{\Delta E}{c \cdot d} \cdot \left(\frac{\Delta \nu}{A}\right), \qquad \left[A = \int \varepsilon \, \mathrm{d}\nu = \frac{A'}{2{,}30}\right]$$

in der Gesamtabsorption zu bekommen, und hierin liegt eine prinzipielle Schwierigkeit, welche *allen* Intensitätsmessungen an schwach absorbierenden Substanzen anhaftet.

Nun besaßen die uns von der I. G. Farbenindustrie freundlicherweise überlassenen Platten eine genügende Gleichmäßigkeit und waren daher trotz der Hypersensibilisierung sehr gut zu photometrischen Messungen geeignet, so daß wir dank dieser vorzüglichen Platten die Extinktionsfehler auf den allgemein in der photographischen Photometrie als erreichbar angegebenen Wert $\Delta E = 0{,}04$ herabdrücken konnten[1]). Als meßtechnisch tragbar erwies sich eine Maximalextinktion von $E \sim 0{,}7$ bis 1,0. Nach diesem Gesichtspunkt wurden die in Tabelle 2, Spalte 6, angegebenen Schichtdicken ausgewählt. Um ferner noch kleinere Ungleichmäßigkeiten auszumerzen, die jedem photographischen Prozeß eigen sind und die bei größerer Bandenausdehnung unter Umständen sehr störend wirken können, haben wir von jeder Bande mindestens drei, in den meisten Fällen jedoch fünf Aufnahmen gemacht, so daß bis zu zehn Längsregistrierungen für jede Substanz zur Verfügung standen. Unter der Annahme eines Extinktionsfehlers von $\Delta E = \pm 0{,}02$ für das Mittel sämtlicher Beobachtungen, der in Tabelle 2 angegebenen Schichtdicke $d$ und der aus den Kurven entnommenen Frequenzbreiten $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ errechnet sich dann der in Spalte 9 angegebene mutmaßliche Fehler $\Delta A' = \pm 0{,}046 \left(\frac{\Delta \nu}{c \cdot d}\right)$. Im Durchschnitt dürfte also eine Meßgenauigkeit von 15% erreicht worden sein.

Die Ergebnisse unserer Messungen an 18 Halogenderivaten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es enthält Spalte 3 das Gesamtdipolmoment der Substanz[2]), Spalte 4 den Brechungsindex[3]), der benötigt wird, um die Absorption auf die Strahlungsdichte 1 umrechnen zu können (siehe unten), Spalte 5 die Konzentration in Mol/Liter, Spalte 6 die Schichtdicke in cm, Spalte 7 die Lage des Maximums der Absorption, Spalte 8 den maximalen

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927, S. 186ff.; H. v. Halban u. J. Eisenbrand, ZS. f. wissensch. Phot. **25**, 138, 1928. — [2]) Nach Eucken-Wolf, Hand- und Jahrb. d. chem. Phys. **6**, Leipzig 1933. — [3]) Die eingeklammerten Werte von $n$ sind aus der Molrefraktion geschätzt worden.

Tabelle 2. Ergebnisse der Absorptionsmessungen.

| Nr. | 1 Substanz | 2 Formel | 3 $\mu_0 \cdot 10^{18}$ | 4 $n_D$ | 5 $c$ | 6 $d$ | 7 $\lambda_{max}$ | 8 $\varepsilon'_{max}$ | 9 $A'$ | $\Delta A'$ | 10 $\overline{\mu_{04}} \cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Chloroform . . . . . | $HCCl_3$ | 1,15 | 1,44 | 12,4 Mol/Lit | 15,0 cm | 8836 Å | 2,75 cm/Mol | 225 cm²/Mol | ± 40 | $0{,}30_0$ |
| 2 | Methylenchlorid . . . | $H_2CCl_2$ | 1,57 | 1,42 | 15,7 | 10,0 | 8840 | 3,47 | 325 | ± 55 | $0{,}25_8$ |
| 3 | Methylchlorid . . . . | $H_3CCl$ | 1,86 | (1,4) | 18,9 | 10,2 | 8880 | 3,60 | 450 | ± 70 | $0{,}25_0$ |
| 4 | Bromoform . . . . . | $HCBr_3$ | 0,90 | 1,59 | 11,4 | 15,0 | 8840 | 4,22 | 300 | ± 40 | $0{,}35_3$ |
| 5 | Methylenbromid . . . | $H_2CBr_2$ | 1,39 | (1,55) | 14,3 | 10,0 | 8820 | 5,65 | 525 | ± 70 | $0{,}35_0$ |
| 6 | Methylbromid . . . . | $H_3CBr$ | 1,79 | (1,45) | 18,2 | 10,2 | 8842 | 5,50 | 700 | ± 100 | $0{,}30_7$ |
| 7 | Pentachloräthan . . . | $HC_2Cl_5$ | 1,0 | 1,50 | 8,4 | 15,0 | 8924 | 3,32 | 250 | ± 60 | $0{,}33_2$ |
| 8 | Tetrachloräthan, sym. | $H_2C_2Cl_4$ | 1,9 | 1,48 | 9,5 | 15,0 | 8922 | 3,95 | 350 | ± 70 | $0{,}27_6$ |
| 9 | Trichloräthan 1, 1, 2 . | $H_3C_2Cl_3$ | 1,55 | 1,47 | 10,8 | 15,0 | 8927 | 4,27 | 800 | ± 105 | $0{,}34_7$ |
| 10 | Dichloräthan 1, 2 . . | $H_4C_2Cl_2$ | 1,40 | 1,44 | 12,7 | 15,0 | 8915 | 6,60 | 1325 | ± 115 | $0{,}38_5$ |
| 11 | Äthylchlorid . . . . | $H_5C_2Cl$ | 2,03 | (1,4) | 14,3 | 10,2 | 9012 | 6,03 | 1600 | ± 150 | $0{,}37_4$ |
| 12 | Propylchlorid . . . . | $H_7C_3Cl$ | 2,15 | 1,39 | 11,3 | 15,0 | 9050 | 7,65 | 2250 | ± 150 | $0{,}37_4$ |
| 13 | Tetrabromäthan, sym. | $H_2C_2Br_4$ | — | 1,63 | 8,5 | 15,0 | 8946 | 7,35 | 525 | ± 60 | $0{,}36_0$ |
| 14 | Dibromäthan 1, 2 . . | $H_4C_2Br_2$ | 1,03 | 1,54 | 11,6 | 18,0 | 8908 | 8,70 | 1500 | ± 100 | $0{,}42_5$ |
| 15 | Äthylbromid . . . . | $H_5C_2Br$ | 2,00 | 1,42 | 13,1 | 10,0 | 8938 | 7,30 | 2125 | ± 180 | $0{,}43_3$ |
| 16 | Trichloräthylen . . . | $HC_2Cl_3$ | 0,9 | 1,48 | 11,2 | 15,0 | 8605 | 1,79 | 125 | ± 40 | $0{,}26_1$ |
| 17 | Dichloräthylen, cis . . | $H_2C_2Cl_2$ | 1,8 | 1,45 | 13,0 | 15,0 | 8620 | 2,14 | 250 | ± 50 | $0{,}26_6$ |
| 18 | Vinylchlorid . . . . | $H_3C_2Cl$ | 1,66 | (1,4) | (15) | 10,2 | 8655 | 4,35 | 425 | ± 80 | $0{,}27_7$ |

molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon'_{max}$ und Spalte 9 die Gesamtabsorption $A'$ (ebenfalls bezogen auf den natürlichen Logarithmus) und ihren Fehler $\Delta A'$.

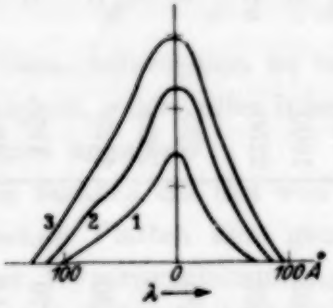



Fig. 1. Extinktionskurven ($E$-Werte) von $HCCl_3$, $H_2CCl_2$ und $H_3CCl$.

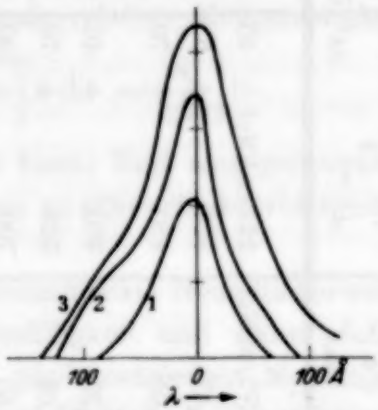



Fig. 2. Extinktionskurven von $HCBr_3$, $H_2CBr_2$ und $H_3CBr$.

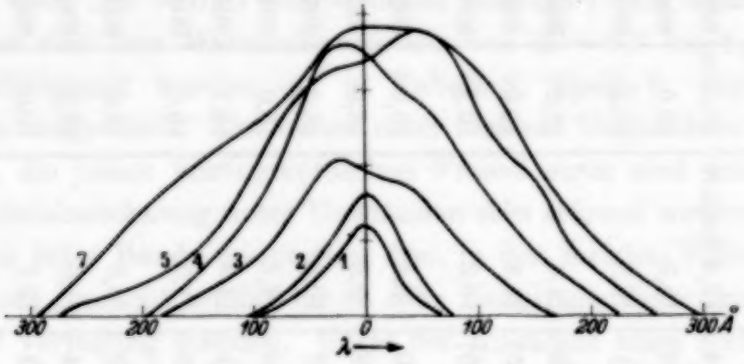



Fig. 3. Extinktionskurven von $HC_2Cl_5$, $H_2C_2Cl_4$, $H_3C_2Cl_3$, $H_4C_2Cl_2$, $H_5C_2Cl$ und $H_7C_2Cl$.

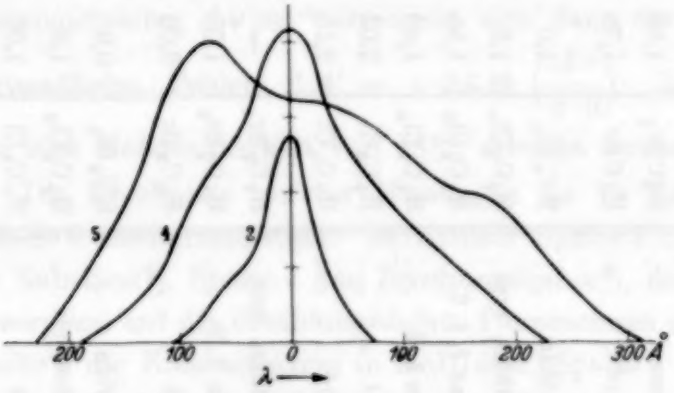



Fig. 4. Extinktionskurven von $H_2C_2Br_4$, $H_4C_2Br_2$ und $H_5C_2Br$.

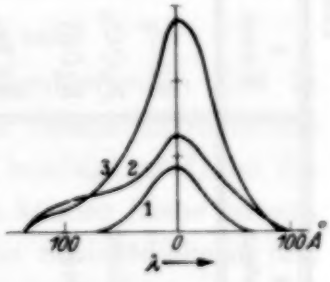



Fig. 5. Extinktionskurven von $HC_2Cl_3$, $H_2C_2Cl_2$ und $H_3C_2Cl$.

Um für $A'$ bequeme Zahlenwerte zu erhalten, sind die Frequenzen in $cm^{-1}$ und die Konzentration in $Mol/cm^3$ eingesetzt worden. Die Dimension von $A'$ ist also cm/Mol. Die letzte Spalte enthält sodann das aus der Formel (4)

(siehe unten) berechnete Übergangsmoment $\overline{\mu_{0v}}$, bezogen auf eine einzelne CH-Bindung und berechnet aus $A'$ nach Division durch die Anzahl der CH-Bindungen im Molekül.

Die Fig. 1 bis 5 zeigen — aufgetragen in der Wellenlängenskale — den Verlauf der gemessenen Extinktionskurven, bezogen auf eine Schichtdicke von 1 cm,

$$\bar{E} = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J},$$

aus denen durch graphische Integration die $A'$-Werte berechnet wurden.

*§ 3. Ergebnisse.* Bevor wir aber auf Einzelheiten unserer Ergebnisse eingehen, wollen wir den funktionellen Zusammenhang betrachten, der im einfachsten Falle nur *einer* CH-Bindung (wie bei $HCCl_3$, $HCBr_3$, $HC_2Cl_5$, $HC_2Cl_3$) zwischen der von uns bestimmten „mittleren Absorptionsstärke" $\frac{A'}{\nu_{0v}} = \int \frac{\varepsilon' \nu \mathrm{d}}{\nu}$ und der Ladungsverteilung bzw. der Ladungsverschiebbarkeit der Valenz bestehen muß. Aus der mittleren Gesamtabsorption erhält man zunächst die sogenannte Absorptionswahrscheinlichkeit $B_0^v$ durch die Beziehung $B_0^v = \frac{c}{h \cdot N} \cdot \int n \varepsilon' \frac{\mathrm{d}\nu}{\nu}$[1]), d. h. die Zahl der Quantenübergänge, die pro Sekunde bei der Strahlungsdichte 1 stattfinden, und diese wird wiederum bestimmt durch das „Übergangsmoment" $P_{0v}$ vom Quantenzustand 0 nach $v$[2]). Dieses hat die Dimension eines Dipolmoments. Aus $B_0^v = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot P_{0v}^2$ folgt dann

$$P_{0v}^2 = \frac{3hc}{8\pi^3 N} \cdot \frac{n \cdot A'}{\nu_{0v}} = 3 \cdot 92 \cdot 10^{-42} \cdot \left(\frac{n A'}{\nu_{0v}}\right). \tag{1}$$

Das Übergangsmoment $P_{0v}$ kann aber aus den normierten Eigenfunktionen $\psi_v$ der in Betracht kommenden Normalschwingung — hier also der CH-Frequenz — und dem Dipolmoment $\mu$, dieses dargestellt als Funktion der Normalkoordinate $q$ durch die Integration

$$P_{0v} = \int \mu \cdot \psi_0 \bar{\psi}_v \, \mathrm{d}q \tag{2}$$

berechnet werden. Für das zur Festlegung der Eigenfunktionen noch erforderliche Massenpotential der CH-Bindung führen wir den bekannten Morseschen Ansatz ein, da er einmal eine strenge Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung mit dem Energieausdruck $E_{0v} = h\nu_0 \cdot (v + \frac{1}{2}) - x h \nu_0 \cdot (v + \frac{1}{2})^2$ zuläßt, dann aber auch bei der Auswertung des Integrals 2

[1]) $N$ Loschmidtsche Zahl, $n$ Brechungsverhältnis. $n$ und $\nu$ können bei der Integration innerhalb der Bande als genügend konstant angesehen werden. — [2]) Andere Übergänge kommen kaum in Betracht (siehe oben).

auf leicht integrierbare Funktionen der Form $\int e^{-k\cdot y}\cdot y^{k-i-1}\,\mathrm{d}y$ ($\Gamma$-Funktionen) führt. Das Dipolmoment entwickelt man dann in eine Taylorsche Reihe nach Potenzen der Normalkoordinate $q$, welche hier bei der CH-Bindung in vollauf hinreichender Näherung gleich der Kernabstandsänderung $\Delta r$ gesetzt werden kann:

$$\mu(\varrho) = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial \varrho}\right)_1 \cdot \frac{\Delta r}{r_0} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial \varrho^2}\right)_1 \cdot \left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)^2 + \cdots \tag{3}$$

($\varrho = r/r_0$). Die etwas langwierigen Integrationen der Gleichung (2) sollen hier übergangen werden, da sie einzeln für die Grund-, erste und zweite Oberschwingung bereits von Dunham[1]) durchgeführt wurden, das Resultat aber dann von uns in eine einfache Formel zusammengefaßt werden konnte, welche nun für sämtliche Oberschwingungen gilt. Zu diesem Zwecke führen wir ein etwas anderes Übergangsmoment $\overline{\mu_{0v}}$ ein, in welchem noch die Trägheitskonstante $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c\, I_{CH}}$ und die Anharmonizität $k = \dfrac{1}{x}$ enthalten ist:

$$\overline{\mu_{0v}}^2 = \frac{\nu_{0v}}{B}\cdot f(k)_{0v}\cdot P_{0v}^2 = \frac{3c^2 I_{CH}}{\pi N}\cdot f(k)_{0v}(nA'). \tag{4}$$

Dies Moment hängt dann nämlich — abgesehen von dem konstanten Faktor $3c^2/\pi N$ — nur noch vom Trägheitsmoment $I_{CH}$ der CH-Bindung, der oben definierten Gesamtabsorption $(nA')$ und einer Funktion $f(k)_{0v}$ der Anharmonizität $1/x$ ab. Letztere lautet aber

$$f(k)_{0v} = \frac{1}{v\cdot(k-2v-1)}\cdot\binom{k-2}{v}, \tag{5}$$

ist also von der Größenordnung $\dfrac{1}{v!}\cdot\dfrac{k^{v-1}}{v}$. Die weitere Berechnung von $\overline{\mu_{0v}}$ als Funktion der Differentialquotienten $(\mu')$, $(\mu'')$, ... der Gleichung (3) führen wir nur näherungsweise durch, d. h. wir vernachlässigen bei einer Reihenentwicklung bereits die erste Potenz von $x$ gegen 1, was aber bei der tatsächlichen Größe von $x$ ($\sim 0{,}02$) für nicht zu hohe Oberschwingungen stets erlaubt sein dürfte. Unter dieser Voraussetzung ist z. B.[2])

$$\overline{\mu_{04}} = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{6}\cdot\frac{\mu''''}{(a\cdot r_0)^3} - \frac{\mu'''}{(a\cdot r_0)^2} + \frac{11}{6}\cdot\frac{\mu''}{a\cdot r_0} - \mu'\right]. \tag{6}$$

[1]) J. L. Dunham, Phys. Rev. **34**, 438, 1929; **35**, 1347, 1930. — [2]) Es ist ferner

$$\overline{\mu_{00}} = a\cdot r_0\cdot\mu_0,\quad \overline{\mu_{01}} = \mu',\quad \overline{\mu_{02}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu''}{a\cdot r_0} - \mu'\right),$$

$$\overline{\mu_{03}} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{2}\,\frac{\mu'''}{(a\cdot r_0)^2} - \frac{3}{2}\,\frac{\mu''}{a\cdot r_0} + \mu'\right].$$

Diesen Ausdruck erhält man aus $\overline{\mu_{03}}$ durch eine einfache Rekursionsformel

$$(v+1)\,\overline{\mu_{0(v+1)}} + v \cdot \overline{\mu_{0v}} = \frac{1}{a \cdot r_0} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\,\overline{\mu_{0v}}}{\mathrm{d}\,\varrho}\right)_{\varrho=1}. \tag{7}$$

Dabei ist $a$ die Morsesche Konstante, d. h. $a \cdot r_0 = \sqrt{\frac{r_0}{B \cdot k}}$. Wir können nun noch einen Schritt weiter gehen und aus (6) bzw. die Differentialquotienten $\mu', \mu'', \ldots$ als Funktionen von $\overline{\mu_{0v}}$ ausrechnen und sie dann in Gleichung (3) einsetzen. Man erhält so die Beziehung[1])

$$\mu(\varrho) = \frac{1}{a \cdot r_0} \cdot \sum_0^v \overline{\mu_{0v}} \cdot (e^{a \cdot r_0 \cdot (\varrho-1)} - 1)^v, \tag{8}$$

d. h. wir haben (unter Vernachlässigung der kaum ins Gewicht fallenden Glieder mit $x, x^2, \ldots$) *das Dipolmoment $\mu(\varrho)$ in eine Potenzreihe der Variablen $y = e^{a r_0 (\varrho-1)}$ entwickelt, deren Koeffizienten einfach unsere Übergangsmomente $\overline{\mu_{0v}}$ sind.* Somit gilt für alle Übergangsmomente die einfache Beziehung

$$\overline{\mu_{0v}} = \frac{a \cdot r_0}{v!}\left(\frac{\partial^v \mu(y)}{\partial y^v}\right)_{y=1} \quad \text{mit} \quad y = e^{a \cdot r_0 \cdot (\varrho-1)}. \tag{9}$$

Auf die Konvergenzbedingungen der Gleichung (8) wollen wir jedoch hier nicht näher eingehen (die Reihe konvergiert nur sehr langsam, ferner muß z. B. bei der homöopolaren Bindung für $y \to \infty$ $\mu \to 0$ gehen, siehe unten).

Um zunächst eine Vorstellung von der Größenordnung der in obigen Formeln enthaltenen Molekülkonstanten $k$, $ar_0$ und $f(k)_{0v}$ zu bekommen, sind diese für die vier von uns untersuchten Monohydride, ferner für HCl, wo ebenfalls einige Messungen vorliegen, in Tabelle 3 zusammengestellt worden. Bei den Kohlenwasserstoffderivaten haben wir dabei für die CH-Valenz ein einheitliches Trägheitsmoment $I_{CH} = 1{,}8 \cdot 10^{-40}$ in Rechnung gesetzt, aber auch für $ar_0$ darf man, wie die Tabelle 3 lehrt, praktisch mit dem Näherungswert 2 rechnen. $k$ besitzt den für alle Hydride üblichen Durchschnittswert 50. Der Vergleich der beiden letzten Spalten zeigt schließlich noch, daß die Übergangsmomente wesentlich kleiner sind, als die statischen Gesamtmomente der Verbindungen.

---

[1]) Diese Reihe ist über sämtliche möglichen Schwingungszustände $v$ zu summieren.

Tabelle 3. Monohydride.

| $H-R$ | $\nu_{01}$ | $\nu_{04}$ | $k$ | $a \cdot r_0$ | $\sqrt{f(k)_{01}}$ | $\sqrt{f(k)_{02}}$ | $\sqrt{f(k)_{03}}$ | $\sqrt{f(k)_{04}}$ | $\overline{\mu_{04}} \cdot 10^{18}$ | $\mu_0 \cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCCl_3$ | 3018 | 11314 | 49,8 | 2,03 | 1,0 | 3,5 | 11,3 | 33 | 0,30 | 1,15 |
| $HCBr_3$ | 3021 | 11309 | 48,8 | 2,05 | 1,0 | 3,4 | 11,0 | 32 | 0,35 | 0,90 |
| $HC_2Cl_5$ | 2985 | 11202 | 50,5 | 2,00 | 1,0 | 3,5 | 11,4 | 34 | 0,33 | 1,0 |
| $HC_2Cl_3$ | 3082 | 11619 | 54,2 | 1,97 | 1,0 | 3,6 | 12,3 | 38 | 0,26 | 0,90 |
| $HCl$ | 2886 | 8347[1]) | 58,0 | 2,20 | 1,0 | 3,7 | — | — | — | 1,04 |

Das Problem der Bandenintensitäten wäre also gelöst, wenn der funktionelle Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kernabstand bekannt wäre, und der Weg zur experimentellen Bestimmung dieses Zusammenhanges aus einer *Serie von Oberschwingungen* ist durch die Gleichungen (4) und (8) gegeben. Während nun aber das Gesetz der *Massenverschiebung* in der Morseschen Potentialfunktion offenbar eine sehr befriedigende Darstellung gefunden hat, liegen beim Gesetz der Ladungsverschiebungen auf der einen Seite brauchbare Intensitätsmessungen an mehreren Oberschwingungen kaum vor, auf der anderen Seite aber fehlt noch jegliche geeignete Modellvorstellung für den Dipol einer homöopolaren Bindung. Daher dürfen die folgenden Ausführungen auch nur als ein erster Versuch gewertet werden, um aus den experimentell bestimmten Übergangsmomenten $\overline{\mu_{0v}}$ auf das Bindungsmoment $\mu_0$ selbst zu schließen, analog der Abschätzung der Bindungsenergie $D$ aus den Frequenzlagen der Banden durch den Morseschen Ausdruck $D = \frac{\nu_0 \cdot k}{4}$. Wir gehen dabei zunächst von der sicherlich richtigen Annahme aus, daß bei der CH-Valenz eine homöopolare Bindung vorliegt; das CH-Bindungsmoment, d. h. das Moment, das im Molekül nur der CH-Bindung zuzuordnen ist, soll sowohl für den Fall der vereinigten Kerne ($r = 0$) als auch für vollständig getrennte Kerne ($r = \infty$) nach Null konvergieren. Zwischen beiden Grenzfällen muß also ein Maximalwert des Dipols liegen, dessen Lage ($r_m$) jedoch nicht mit der

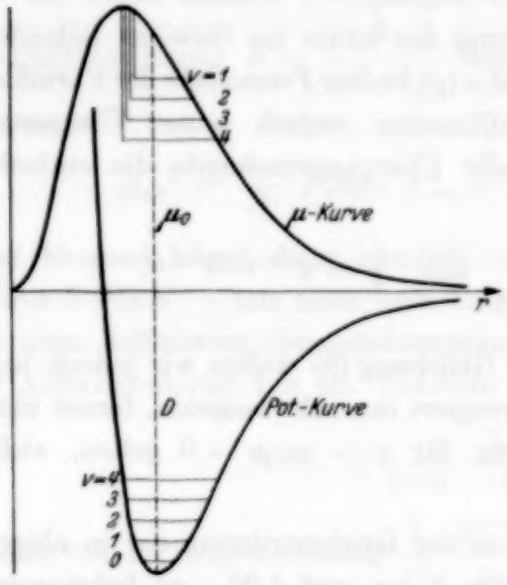



Fig. 6. Morsesche Potentialkurve einer CH-Bindung ($a\, r_0 = 2$) und Ladungsverteilung nach Gleichung (10) ($r_0 = 1{,}25\, r_m$).

des Potentialminimums, also der Kernruhelage $r_0$, zusammenfällt (vgl. Fig. 6). Denn wäre dies der Fall, so könnte die Grundschwingung wegen $\mu' = 0$ in Absorption nur außerordentlich schwach auftreten[1]). Es ist bekannt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Immerhin mahnt dies Ergebnis bei der Einordnung von schwachen Absorptionsbanden zur Vorsicht, indem man immer mit der Möglichkeit rechnen muß, daß auch *Grundfrequenzen gegenüber ihren Oberschwingungen sehr schwach auftreten können*[2]). Wir benutzen dann ferner die Abschätzung von Bartholomé (l. c.), nach welcher für kleine Kernabstände das Dipolmoment in erster Näherung

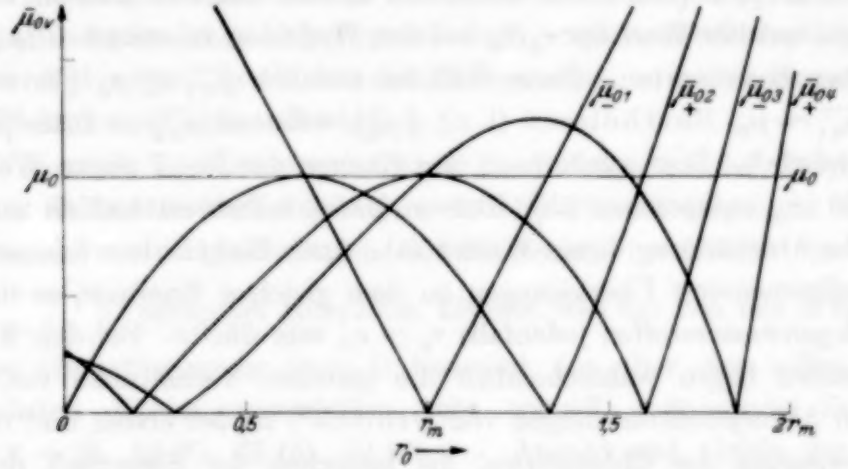



Fig. 7. Übergangsmomente $\overline{\mu_{0v}}$, berechnet nach Gleichung (9) und (10).

mit $r^3$ ansteigt. Für große Kernabstände wollen wir dann, ähnlich wie bei der Formel von Morse, einen exponentiellen Abfall $e^{-\beta \cdot r}$ annehmen. Der einfachste Ausdruck, der beide Bedingungen erfüllt, wäre dann (Fig. 6)

$$\mu(\varrho) = \mu_0 \cdot \left[\varrho \cdot e^{\frac{r_0}{r_m} \cdot (1-\varrho)}\right]^3. \tag{10}$$

Unter Benutzung dieser Formel haben wir sodann die Übergangsmomente für die drei ersten Oberschwingungen nach Gleichung (7) berechnet. Fig. 7 zeigt das Ergebnis. Als Abszisse ist hier $r_0$ in Einheiten der Lage $r_m$ des Maximalmoments aufgetragen, als Ordinate die Übergangsmomente in Einheiten des Wertes $\mu_0$ der Ruhelage (denn nur dieser interessiert uns), und zwar die Absolutbeträge $|\overline{\mu_{0v}}|$, da bei den Intensitätsmessungen, wie überhaupt bei allen Dipolmomentbestimmungen nur diese aus der

[1]) Zweite Oberschwingung $\nu_{02}$. — [2]) Es kommen dann auch die hier vernachlässigten Glieder von $x$ beim Übergangsmoment in Betracht. Für $\overline{\mu_{01}}$ wäre die $\frac{5 \cdot \mu''}{2\,k \cdot a\, r_0} \sim 0{,}1\,\overline{\mu_{02}}$, also $A'_{01} \sim 0{,}12 \cdot A'_{02}$!

stets rein quadratischen Funktion ermittelt werden können. Hierzu wäre daher zu bemerken, daß bei dem hier zugrunde gelegten Verlauf von $\mu$ [Gleichung (10)] im mittleren Teil der Kurven $\overline{\mu_{03}}$ das gleiche, $\overline{\mu_{02}}$ und $\overline{\mu_{04}}$ aber das entgegengesetzte Vorzeichen wie $\mu_0$ haben müssen. Bei kleinen und großen Kernabständen tritt dann ein Vorzeichenwechsel ein. $\overline{\mu_{01}}$ hat für $r_0 < r_m$ das gleiche, für $r_0 > r_m$ das entgegengesetzte Vorzeichen wie $\mu_0$. Mit Rücksicht auf die Konvergenzbedingungen für die Reihe Gleichung (8) müssen die höheren $\overline{\mu_{0v}}$-Werte ferner eine alternierende Vorzeichenfolge haben. An Hand dieser $\overline{\mu_{0v}}$-Kurven, welche sich auch bei einem anders gewählten $\mu(\varrho)$-Verlauf nicht wesentlich ändern dürften, können wir nun die Frage, welcher Wert für $r_0/r_m$ bei den Hydriden zu erwarten ist, ziemlich sicher beantworten. Beim HCl ist nämlich $\overline{\mu_{01}} \lesssim \mu_0$ [Bourgin[1]) findet $\overline{\mu_{01}} \sim \mu_0$, Bartholomé (l. c.) $\frac{1}{2}\mu_0$], während $\overline{\mu_{02}}$ zu $0{,}48 \cdot \overline{\mu_{01}}$ gefunden wurde[2]). Dies würde nach den Kurven der Fig. 7 einem Wert von $r_0 \sim 1{,}25 \cdot r_m$ entsprechen (die Kurven lassen selbstverständlich nur eine ganz rohe Abschätzung dieses Wertes zu). Auch Bartholomé kommt auf Grund allgemeinerer Überlegungen zu dem gleichen Ergebnis, so daß bei den Halogenwasserstoffen jedenfalls $r_0 > r_m$ sein dürfte. Bei den Kohlenwasserstoffen liegen wahrscheinlich die gleichen Verhältnisse vor, denn nach den Absorptionsmessungen von Dreisch[3]) an der ersten und zweiten Oberschwingung des Chloroforms, die bezüglich der Sicherheit der Absorptionsmaxima zuverlässig genug erscheinen, kann man unter der Annahme gleicher Kurvenform und Frequenzbreite der Banden aus diesen Maximis und unserem Wert für $\overline{\mu_{04}}$ die Übergangsmomente abschätzen. Es ergibt sich so $\overline{\mu_{02}} \sim 0{,}15$, $\overline{\mu_{03}} \sim 0{,}24$, $\overline{\mu_{04}} = 0{,}30$, und diese Reihenfolge $\overline{\mu_{0v}} < \overline{\mu_{0(v+1)}}$ ist nach Fig. 7 nur in einem relativ engen Bereich $r_0 \sim r_m$ möglich, da unterhalb $r_m$ und besonders für große $r_0$ eine Umkehr der Reihenfolge eintreten muß. Nehmen wir daher $r_0 \gtrsim r_m$ als gegeben an, so liegt gleichzeitig ein Bereich vor, in welchem $\overline{\mu_{04}}$ seinen Maximalwert in der Größenordnung $\mu_0$ hat. Wir halten auf Grund dieser Abschätzung daher einen Wert von $\mu_0 \sim 0{,}3 - 0{,}4 \cdot 10^{-18}$ CGS für den wahrscheinlichsten. Da nun bei der aliphatischen CH-Bindung der positive Ladungsschwerpunkt beim Kohlenstoffatom anzunehmen ist, während in sehr vielen anderen Fällen der Wasserstoff elektropositiv ist (HCl, $H_2O$, $NH_3$ usw.), so dürfte wegen dieser Doppelstellung des Wasserstoffs ein derartig kleines Bindungs-

---

[1]) D. C. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1929. — [2]) J. L. Dunham, ebenda **34**, 438, 1929. — [3]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924; ZS. f. wissensch. Phot. **23**, 102, 1924.

moment von der angegebenen Größenordnung auch der Erwartung entsprechen.

So roh und unsicher diese Abschätzung in quantitativer Beziehung auch erscheinen mag, so wichtig ist sie doch, da bekanntlich bei der Berechnung von Dipolmomenten aus den einzelnen Bindungsmomenten letztere stets auf diesen CH-Wert bezogen werden, d. h. das aliphatische CH-Bindungsmoment wird im allgemeinen, da eine geeignete Methode zu seiner Bestimmung fehlte, willkürlich gleich Null gesetzt[1]). Unsere Intensitätsmessungen weisen nun den einzigen bisher erschlossenen Weg, solche *Bindungsmomente absolut zu bestimmen*, sofern nur eine der Gleichung (10) äquivalente Dipolformel auch experimentell bestätigt wird. Hierzu sind vorerst noch Intensitätsmessungen an einer längeren Serie von Oberschwingungen erforderlich.

Wesentlich schwieriger wird aber das Problem bei den Polyhydriden, denn es ist hier zu berücksichtigen, daß die Oberschwingungen beim Vorhandensein von $n$ gleichartigen CH-Bindungen im Molekül in maximal $\binom{n+v-1}{n-1}$-Teilbanden aufspalten können. Bei der von uns untersuchten dritten Oberschwingung ($v = 4$) bedeutet das aber eine selbst bei den einfachsten Kohlenwasserstoffen sehr schnell ansteigende Zahlenfolge 1, 5 ($n = 2$), 15 (3), 35 (4), 70 (5), ... Anzahl und Größe der wirklich beobachtbaren Frequenzaufspaltungen sowie die Intensität der Teilbanden hängen nun aber nicht nur von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ab, sondern auch in noch nicht näher untersuchter Weise von den Kopplungsverhältnissen dieser Bindungen untereinander. So erscheint das Problem der Oberschwingungen zunächst sehr schwierig. Berücksichtigt man aber die geringe gegenseitige Beeinflussung der Banden, wie sie wiederholt von uns festgestellt wurde, beachtet man ferner, daß in den wenigen genauer untersuchten Fällen ($H_2O$, $C_2H_2$, $NH_3$, $CH_4$, $C_2H_4$) die Intensität der *ganzen* Oberschwingung sich nahezu auf eine einzige Teilbande konzentriert (wie es auch im vorliegenden Falle aus den Messungen an den Halogenderivaten ersichtlich ist), so folgt aus allen diesen Tatsachen eine weitgehende Selbständigkeit der CH-Bindung auch in elektrischer Beziehung. Im Grenzfall einer vollständigen Unabhängigkeit der CH-Bindung von der ganzen übrigen Molekülkonstellation[2]) muß daher die Gesamtintensität aller Teilbanden einer bestimmten Oberschwingung (etwa $v = 4$) pro-

[1]) Vgl. Eucken-Wolf, Hand- und Jahrb. d. chem. Phys. **6**, (Artikel Fuchs-Wolf) Leipzig 1933. — [2]) Wie weit dies bei den Kohlenwasserstoffen zutrifft, wird an anderer Stelle noch untersucht (l. c., S. 3).

portional der Zahl der gleichartigen CH-Bindungen im Molekül sein. Abweichungen von diesem einfachen Additionsgesetz weisen daher stets auf Einflüsse der Nachbargruppen hin und können daher gewissermaßen als ein Maß für die Polarisierbarkeit der CH-Valenz gewertet werden. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir unsere Messungen begonnen, und wir wollen nun versuchen, sie, soweit das vorliegende Material es bereits zuläßt, entsprechend auszuwerten.

Ganz allgemein läßt sich zunächst sagen, daß der Absorptionsverlauf bei allen Monohydriden eine nicht ganz symmetrische, nach kurzen Wellen abgeflachte Glockenform aufweist; bei den Dihydriden tritt auf der kurzwelligen Seite noch eine schwache Teilbande hinzu, doch bleibt die Glockenform im wesentlichen erhalten. Das gilt auch noch für Methylchlorid, Methylbromid und Vinylchlorid. Bei den Derivaten des Äthans macht sich die Aufspaltung der Gesamtabsorption in mehrere Teilbanden bei mehreren H-Atomen schon stärker bemerkbar. Demzufolge wird auch die mit der Zahl der CH-Bindungen stetig ansteigende Gesamtabsorption (siehe unten) weniger durch eine Erhöhung des Absorptionsmaximums, als vielmehr durch eine wesentliche Bandenverbreiterung bedingt. So beträgt z. B. (von kleinen individuellen Unterschieden abgesehen) die Halbwertsbreite $\Delta \nu_{1/2}$ bei den Monohydriden etwa 70 bis 80 $cm^{-1}$, bei den Dihydriden etwa 100 $cm^{-1}$, beim Methylchlorid, Methylbromid und Vinylchlorid 100 bis 130 $cm^{-1}$, während sie beim Trichloräthan mit zwei schon deutlich ausgebildeten Teilbanden auf etwa 200 $cm^{-1}$ und beim Propylchlorid auf fast 400 $cm^{-1}$ ansteigt. Der Einfluß der Masse auf die Bandenbreite tritt dahinter zurück, ist jedoch auch feststellbar. So haben die Bromderivate stets schmalere Banden, obgleich die Gesamtabsorption etwas stärker ist als in den entsprechenden Chlorverbindungen. Ebenso ist der Unterschied der Bandenbreite bei den einzelnen *Methan*verbindungen zum größten Teil auf die verschiedenen Massen zurückzuführen. Von weiteren Detailuntersuchungen über die Form der Absorptionskurve haben wir indessen zunächst noch Abstand genommen.

Die bis jetzt vorliegenden Messungen an 18 Substanzen gestatten eine ungefähre Prüfung des Additionsgesetzes, d. h. zu entscheiden, ob die Gesamtabsorption (Quadrat des Übergangsmoments $\overline{\mu_{0v}}$) der Anzahl der CH-Bindungen im Molekül proportional ist; dabei ist es selbstverständlich, daß noch weitere Reihen von Verbindungen in gleicher Weise geprüft werden müssen. Von den untersuchten Verbindungen absorbieren die Chloräthylene am wenigsten, d. h. sie haben die kleinsten Übergangsmomente ($\mu_{0v} \sim 0{,}27 \cdot 10^{-18}$), dabei ist das Additionsgesetz ziemlich gut erfüllt (Fig. 8). Be-

kanntlich versagt dieses aber bei der Zusammensetzung des Gesamtmoments aus Gruppenmomenten; es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß an diesen Abweichungen Änderungen in der Ladungsverteilung der CH-Bindung beteiligt sind. Hingegen können wir (vorbehaltlich weiterer Untersuchungen) sagen, daß die Doppelbindung C=C auf die CH-Valenz depolarisierend wirkt, also die $\mu$-Kurve abflacht. Ein ähnlicher Einfluß der Doppelbindung auf die *Bindungsstärke*, jedoch im Sinne einer Verfestigung, wurde bereits in früheren Untersuchungen aus der Frequenzlage der Banden festgestellt[1]).

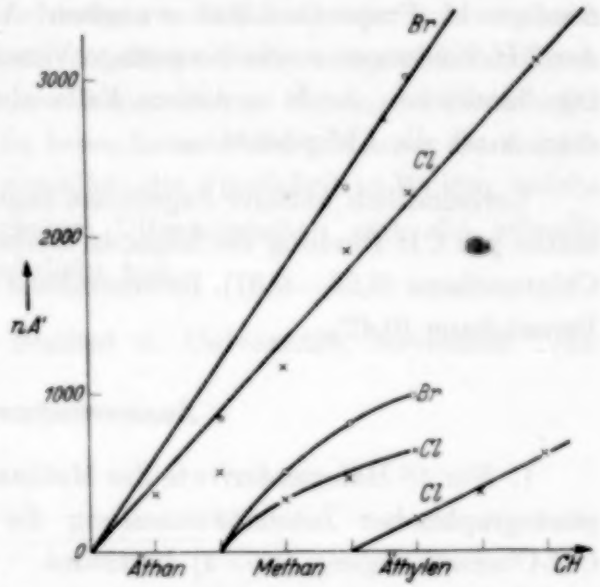



Fig. 8. Gesamtabsorptionen ($n\,A'$) der Halogenderivate von Methan, Äthan und Äthylen als Funktion der Zahl der CH-Bindungen.

Bei den Methanverbindungen scheint das Additionsgesetz schlechter erfüllt zu sein, denn die Kurven (Fig. 8) weichen sowohl bei den Chlor- als auch bei den Bromverbindungen deutlich von der Geraden ab, und zwar in dem Sinne, daß die Anhäufung mehrerer Halogenatome in unmittelbarer Nähe der CH-Bindung die Absorption verstärkt hat, d. h. die Halogenatome wirken hier, und zwar Brom stärker als Chlor, durch Begünstigung der Ladungsverschiebbarkeit polarisierend.

Noch nicht ganz klar liegen die Verhältnisse bei den Äthanderivaten. Berücksichtigt man aber die Schwierigkeit der Messungen bei den höheren Hydriden, so scheint das Additionsgesetz wenigstens in erster Näherung befriedigend erfüllt zu sein. Auffällig und noch nicht erklärbar ist allerdings das Herausfallen der Meßpunkte bei den beiden Dihydriden, das durch eventuelle Meßfehler nur schwer zu deuten sein dürfte[2]): sowohl die Chlor- als auch die Bromverbindung zeigen hier eine geringere Absorptionsfähigkeit. Vielleicht vermag hier die noch ausstehende Untersuchung der Isomeren (1, 1, 1, 2-Tetrachloräthan, 1, 1, 1-Trichloräthan und 1, 1-Dichloräthan) Aufklärung zu bringen. Um den Einfluß des Halogens von dem der C–C-

[1]) R. Mecke u. O. Vierling, ZS. f. Phys. **96**, 559, 1935. — [2]) Z. B. ist es sehr unwahrscheinlich, daß bei der Auswertung der Platten schwache Banden übersehen wurden.

Bindung sicher trennen zu können, müssen wir auch noch die Untersuchung an den reinen Kohlenwasserstoffen, über welche in Kürze berichtet werden soll, abwarten. Jedenfalls ist die Absorption bei den Äthanverbindungen etwa doppelt so groß wie bei den entsprechenden Äthylenderivaten, so daß der Einfluß des Halogens auf die CH-Ladungsverteilung gegenüber dem der C–C bzw. C=C-Bindung zurücktritt, worauf auch schon die befriedigende Proportionalität zwischen Absorptionsstärke und der Zahl der CH-Bindungen sowie die geringe Verschiebung bezüglich der Frequenzlage hindeutet. Auch in diesem Falle absorbieren die Bromverbindungen stärker als die Chlorderivate.

Vorbehaltlich weiterer Ergebnisse liegt also für wachsende Absorptionsstärke pro CH-Bindung die folgende Reihenfolge vor: Chloräthylene (0,27), Chlormethane (0,25—0,31), Brommethane (0,31—0,37), Chloräthane (0,37), Bromäthane (0,42).

*Zusammenfassung.*

1. Für 18 Halogenderivate des Methans, Äthans, Äthylens wird mittels photographischer Intensitätsmessung die Gesamtabsorption der dritten CH-Oberschwingung ($v = 4$) bestimmt.

2. Unter der Annahme, daß alle CH-Valenzen einer Verbindung untereinander gleichartig sind, lassen sich aus der Gesamtabsorption sogenannte Übergangsmomente $\overline{\mu_{0v}}$ pro CH-Bindung berechnen. Das Dipolmoment als Funktion des Kernabstandes ist dann näherungsweise darstellbar durch eine Potenzreihenentwicklung, deren Koeffizienten diese Übergangsmomente sind:

$$\mu(\varrho) = \frac{1}{a \cdot r_0} \cdot \sum \overline{\mu_{0v}} \cdot (y-1)^v$$

($\varrho = r/r_0$; $y = e^{a \cdot r_0 \cdot (\varrho - 1)}$; $a$ = Morsesche Konstante). Es ist damit die Möglichkeit gegeben, den Verlauf des Dipolmoments in Abhängigkeit vom Kernabstand $r$ für eine *homöopolare* Bindung experimentell durch Intensitätsmessungen an Oberschwingungen zu ermitteln.

3. Es zeigt sich nun, daß bei den untersuchten homologen Reihen die Proportionalität zwischen Absorptionsstärke und Zahl der CH-Bindungen im Molekül im allgemeinen recht gut erfüllt ist (Abweichungen beim Methan und bei den Dihydriden des Äthans), daß also der Einfluß eines Halogenatoms auf das elektrische Verhalten einer aliphatischen CH-Bindung nur relativ gering ist. Über den Einfluß der einzelnen Gruppen eines Kohlen-

wasserstoffs läßt sich vorläufig mit Sicherheit nur sagen, daß die C=C-Bindung die Absorptionsstärke verringert und daß die Bromverbindungen stärker absorbieren als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Die Durchführung der vorliegenden Untersuchung wurde uns ermöglicht durch die große Unterstützung, welche uns Herr Dr. E. Hochheim durch die Überlassung von Einrichtungen seines Laboratoriums erwiesen hat, und für welche wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank sagen möchten. Wir danken ferner Herrn Geheimrat Bosch für sein Interesse an dieser Arbeit. In besonderem Maße gilt unser Dank auch der I. G. Farbenindustrie A.-G., vor allem der Filmfabrik in Wolfen, welche durch Überlassung ihrer vorzüglichen Ultrarotplatten erst die schnelle Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

*Heidelberg*, Physikal-chem. Institut d. Universität, November 1935.

# Zur Kristallplastizität. V.

## Vervollständigung der Gleitgeschwindigkeitsformel.

Von **E. Orowan** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. November 1935.)

**Der in früheren Mitteilungen benutzte Ausdruck für die Gleitgeschwindigkeit wird durch ein zu ihm symmetrisch gebautes Glied ergänzt, das den zur herrschenden Schubspannung entgegengesetzt wirkenden Spannungsschwankungen Rechnung trägt. Diese Ergänzung ist prinzipiell erforderlich, damit die Formel für verschwindende Schubspannung verschwindende Gleitgeschwindigkeit liefert. Das neu hinzukommende Glied ist bei Metallkristallen praktisch unmerklich; bei manchen anderen (insbesondere organischen) Kristallen dürfte es aber von Bedeutung sein.**

### 1. Die Beckersche Formel

$$W = K \cdot e^{-\frac{V(S - q\sigma)^2}{2GkT}} \tag{1}$$

($S$ = theoretische Schubfestigkeit; $q$ = Kerbfaktor[1]); $\sigma$ = mittlere Schubspannung im Gleitsystem; $G$ = Gleitmodul; $k$ = Boltzmannsche Konstante; $T$ = absolute Temperatur) gibt näherungsweise die Wahrscheinlichkeit $W$ einer „kritischen" Spannungsschwankung an, welche die im Gleitsystem wirkende wahre (mikroskopische) Schubspannung $q \cdot \sigma$ bis zum Werte der theoretischen Schubfestigkeit $S$ ergänzt, und zwar in einem so großen Raumgebiet $V$, daß der entstehende „lokale Gleitvorgang" nach Aufhören der Spannungsschwankung von der elastischen Gegenwirkung der Nachbarschaft nicht rückgängig gemacht wird, sondern, im Gegenteil, in der Nachbarschaft weitere lokale Gleitungen einleitet.

Bekanntlich ist $W$ bei den bisher untersuchten Kristallen unter normalen Versuchsbedingungen nur an solchen Stellen merklich von Null verschieden, an denen $q$ infolge der Nachbarschaft einer Inhomogenität beträchtliche Werte erreicht. Diese „Kerbstellen" lassen sich nun in folgende zwei Gruppen einteilen, deren Gegenüberstellung für die Theorie des Streckgrenze und der sprunghaften Gleitung von entscheidender Bedeutung zu sein scheint und denen zwei wesentlich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Beckerschen Formel entsprechen:

---

[1]) Der Kerbfaktor $q$ ist das Verhältnis des wahren (mikroskopischen) Wertes einer bestimmten Spannungskomponente an einer Stelle des Körpers zum mittleren Wert dieser Spannungskomponente. Im folgenden handelt es sich stets um die in die Gleitrichtung fallende Komponente der in der Gleitebene wirkenden Schubspannung.

*a) Risse, Löcher und sonstige Kerbstellen, mit Ausnahme der Versetzungen* (siehe unten). — Einsetzen ihres Kerbfaktors in die Formel (1) liefert die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zeiteinheit bei einer bestimmten Belastung an ihnen *ein Gleitvorgang anspringt.*

*b) Versetzungen*, die wohl meist während des Gleitens selbst entstehen, aber auch von Anfang an im Kristall vorhanden oder von früheren Verformungen übriggeblieben sein können. — Daß sie beim Gleiten notwendigerweise vorhanden sein müssen, sieht man leicht ein. Der Gleitvorgang kann ja nie eine ganze Gleitebene gleichzeitig ergreifen; er geht von einer Stelle aus und breitet sich nach und nach auf die Gleitebene aus. Zwischen denjenigen Stellen der Gleitebene, an denen die Gleitung bereits stattgefunden hat, und denjenigen, wo das noch nicht der Fall war, entsteht nun eine Übergangszone, in welcher $n$ Gitterpunkten an einer Seite der Gleitebene $n + 1$ Punkte an der anderen Seite gegenüberstehen. Eine solche noniusartige „Versetzung" wirkt offenbar wie eine Kerbstelle: in ihr findet Gleiten bereits bei Belastungen statt, die an normalen Stellen des Gitters praktisch noch keine Gleitvorgänge ermöglichen. Ein Gleiten in der Versetzung hat nun ihr Wandern und damit das Weitergreifen der plastischen Verformung zur Folge. Hierbei müssen die thermischen Spannungsschwankungen im Sinne der Beckerschen Überlegungen eine Rolle spielen; denn würde die Belastung ausreichen, um das Weiterwandern der Versetzung bereits *ohne* Mitwirkung der Wärmebewegung zu bewirken, so müßte dieser Vorgang etwa mit Schallgeschwindigkeit vor sich gehen und die plastische Deformation oder zumindest ihre elementaren Teilvorgänge[1]) müßten in sehr kurzer, durch das Verhältnis der Körperdimensionen zur Schallgeschwindigkeit gegebener Zeit ablaufen.

Das Wandern der Versetzungen erfolgt also unter wesentlicher Mitwirkung der Wärmebewegung in Schritten, die je durch eine kritische Spannungsschwankung angestoßen werden; ihre Wanderungsgeschwindigkeit kann man proportional setzen der Häufigkeit $W$ kritischer Spannungsschwankungen. Hierbei ist als Kerbfaktor $q$ in die Formel (1) einzusetzen das Verhältnis der theoretischen Schubfestigkeit zu derjenigen Schubspannung, die zur Verschiebung der Versetzung beim absoluten Nullpunkt erforderlich wäre[2]).

[1]) Vgl. R. Becker u. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 506 bis 507, 1932; E. Orowan, ebenda **89**, 642—645, 1934. — [2]) Der Kerbfaktor der für die plastische Verformung in Frage kommenden Versetzungen dürfte für eine bestimmte Kristallart durch Temperatur und Schubspannung (bis auf eine geringe Streuung) eindeutig bestimmt sein. Diese Voraussetzung wird weiter

Da nun die [wahre, mikroskopische[1])] Gleitgeschwindigkeit $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ im allgemeinen der Zahl und der Wanderungsgeschwindigkeit der Versetzungen proportional sein muß, wird sie für eine bestimmte Zahl der Versetzungen je cm³ *ebenfalls durch einen Beckerschen Ausdruck gegeben*:

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = C \cdot e^{-\frac{V(S - q\,\sigma)^2}{2\,G\,k\,T}}. \tag{2}$$

2. Die Formel (2) für die Gleitgeschwindigkeit versagt im Grenzfall verschwindender Belastung: sie hat nämlich für $\sigma = 0$ einen von Null verschiedenen (wenn auch unter den in Frage kommenden numerischen Verhältnissen äußerst kleinen) Wert, während die Gleitgeschwindigkeit bei Abwesenheit der Belastung Null sein muß.

Diese Schwierigkeit ist in der Theorie von Becker[2]) nicht aufgetreten, weil dort angenommen wurde, daß der Beitrag einer kritischen Spannungsschwankung zur Abgleitung *der Spannung $\sigma$ proportional ist*; dadurch hat sich eine Formel

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = C \cdot \sigma \cdot e^{-\frac{V(S - q\,\sigma)^2}{2\,G\,k\,T}}, \tag{3}$$

für die Gleitgeschwindigkeit ergeben, die für $\sigma = 0$ verschwindet. Obwohl der numerische Unterschied zwischen den Formeln (2) und (3) bei den vorliegenden Verhältnissen praktisch unmerklich ist, bieten unsere heutigen Vorstellungen über den Mechanismus des Gleitens doch keine Möglichkeit zur Einführung des Faktors $\sigma$ vor der Exponentialfunktion.

3. Wie man die Formel (2) vervollständigen muß, damit sie auch dem Grenzfall $\sigma = 0$ gerecht wird, liegt auf der Hand. (1) und (2) berücksichtigen nur diejenigen spontanen Spannungsschwankungen, welche *im selben Sinne wie die von der Belastung herrührende Spannung wirken*; daneben kommen aber (wenn auch sehr viel seltener) noch kritische Spannungsschwankungen entgegengesetzten Vorzeichens vor, die eine *Rückwärtsverschiebung* der Versetzung verursachen. Ihre Häufigkeit $W^-$ ergibt sich aus (1), indem man das Vorzeichen von $\sigma$ umkehrt:

$$W^- = K \cdot e^{-\frac{V(S + q\,\sigma)^2}{2\,G\,k\,T}}. \tag{4}$$

---

unten (Abschnitt 4) benutzt bei der Ableitung der Formel für die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze; die Existenz einer Streckgrenze überhaupt beruht wohl auf dieser relativen Konstanz des Kerbfaktors der merklich wanderungsfähigen Versetzungen. (Vgl. E. Orowan, Schweizer Archiv, Juliheft 1935.)

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **89**, 637, 1934. — [2]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926.

Die wirkliche Gleitgeschwindigkeit ergibt sich nun als algebraische Summe der sekundlichen Vorwärts- und Rückwärtsgleitung zu

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = C\left[e^{-\frac{V(S-q\sigma)^2}{2GkT}} - e^{-\frac{V(S+q\sigma)^2}{2GkT}}\right]. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck verschwindet für $\sigma = 0$; bei kleinem $\sigma$ geht er in die Beckersche Gleichung (3) über (wobei aber der physikalische Sinn der beiden Formeln ganz verschieden ist).

Die zum Anstoßen der lokalen Gleitung nötige Energieschwankung $\frac{V(S-q\sigma)^2}{2G}$ ist größenordnungsmäßig um einen Zehnerfaktor — nach den Beckerschen Messungen an Wolfram wäre er 30 — größer als $kT$; infolge des hohen Wertes des Exponenten ist also das neu hinzukommende Glied in (5) im allgemeinen praktisch verschwindend neben dem ersten. Nur bei sehr kleinen Spannungen und hohen Temperaturen könnte der Unterschied zwischen (2) und (5) merklich werden: bei kleinen Spannungen tritt das zweite Glied auf der rechten Seite von (5) in die Größenordnung des ersten, und hohe Temperaturen (die oft sogar über dem Schmelzpunkt liegen müßten; siehe weiter unten) sind nötig, damit trotz der niedrigen Spannung eine merkliche Gleitgeschwindigkeit auftreten kann.

4. In der ersten Mitteilung dieser Reihe[1]) ist aus (2) eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze abgeleitet worden. Wegen der extrem steilen Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit von der Spannung entspricht der Gesamtheit der experimentell in Frage kommenden Werte der Gleitgeschwindigkeit ein verhältnismäßig sehr enges Intervall der zugehörigen Spannungswerte. Man kann also ohne zu große Unbestimmtheit die Streckgrenze (kritische Schubspannung) definieren als diejenige Schubspannung im Gleitsystem, welche eine bestimmte, bequem *meßbare* und *erzeugbare* Gleitgeschwindigkeit hervorruft. Dementsprechend wurde der Zusammenhang zwischen kritischer Schubspannung und Temperatur erhalten, indem der Ausdruck (2) und damit der Exponent konstant gesetzt wurde unter der gleichzeitigen Annahme, daß $V/G$ von der Temperatur relativ unabhängig ist. Auf diese Weise kommt man zu einer Beziehung

$$\sigma_{\mathrm{krit}} = \sigma^{(0)}_{\mathrm{krit}} - B\sqrt{T}, \tag{6}$$

worin $B$ eine Konstante und $\sigma^{(0)}_{\mathrm{krit}}$ die kritische Schubspannung beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Diese Gleichung stellt die für Zink und Cad-

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **89**, 605, 1934.

mium vorliegenden Messungen sehr gut dar[1]); sie spiegelt aber die oben diskutierte Unzulänglichkeit der Formel (2) darin wieder, daß $\sigma_{krit}$ ihr zufolge bei einer bestimmten Temperatur $(\sigma^{(0)}_{krit}/B)^2$ verschwinden müßte. Die Möglichkeit eines solchen Verhaltens ist zwar von vornherein nicht abzulehnen; sie ist aber in dem angenommenen Gleitmechanismus offenbar nicht enthalten.

Nun soll die Beziehung zwischen $\sigma_{krit}$ und $T$ in prinzipiell derselben Weise, aber mit Hilfe der *vervollständigten* Gleitgeschwindigkeitsformel (5) berechnet werden. Es sei also wiederum $V/G = \text{const.}$ und der gesuchte Zusammenhang zwischen $\sigma_{krit}$ und $T$ soll implizite gegeben sein durch

$$dx/dt = C\left[e^{-\frac{V(S-q\sigma_{krit})^2}{2GkT}} - e^{-\frac{V(S+q\sigma_{krit})^2}{2GkT}}\right] = \text{const.} \qquad (7)$$

Wir führen die Abkürzungen ein

$$A = \frac{V \cdot S^2}{2Gk} \quad \text{und} \quad v = \frac{q \cdot \sigma_{krit}}{S} = \frac{\sigma_{krit}}{\sigma^{(0)}_{krit}}. \qquad (8)$$

$v$ ist also die Streckgrenze, gemessen mit der Streckgrenze beim absoluten Nullpunkt als Einheit.

Mit diesen Abkürzungen wird aus (7):

$$e^{-A\frac{(1-v)^2}{T}} - e^{-A\frac{(1+v)^2}{T}} = \text{const.} = \lambda. \qquad (7\,a)$$

Als Parameter zur Berechnung der $v - T$-Kurve eignet sich z. B. das Verhältnis der Geschwindigkeit des Rückwärtsgleitens zu derjenigen des Vorwärtsgleitens:

$$p = e^{-A\frac{(1+v)^2}{T}} \Big/ e^{-A\frac{(1-v)^2}{T}}. \qquad (9)$$

Hieraus wird

$$\ln p = A\frac{(1-v)^2}{T} - A\frac{(1+v)^2}{T} = -\frac{4Av}{T}. \qquad (9\,a)$$

Ferner erhält man durch Einsetzen von (9) in (7a):

$$(1-p)\cdot e^{-A\frac{(1-v)^2}{T}} = \lambda, \qquad (10)$$

oder

$$-\frac{A}{T}(1-v)^2 = \ln\lambda - \ln(1-p). \qquad (10\,a)$$

[1]) Für andere Kristalle liegen noch keine Messungen vor, die einen Vergleich mit Gleichung (6) ermöglichen würden; teils ist das durchgemessene Temperaturintervall nicht groß genug, teils zeigt der komplizierte Verlauf der $\sigma_{krit} - T$-Kurve, daß an ihrem Zustandekommen bei den betreffenden Kristallen bzw. Verformungsarten mehrere verschiedenartige Vorgänge beteiligt sind, deren Trennung noch nicht gelungen ist.

Nimmt man an (in Anlehnung an die bei Zink und Cadmium gemessenen Werte von $\sigma_{krit}$), daß $v$ bei $T = 300^0$ den Wert 0,5 besitzt, so ergibt sich der in Fig. 1 dargestellte Zusammenhang für den Fall, daß die Aktivierungsenergie der lokalen Gleitung $\frac{V(S - q\sigma)^2}{2G} = A \cdot k \cdot (1 - v)^2$ bei $T = 300^0$ *zehnmal so groß ist wie* $kT$. Man sieht, daß die Streckgrenze jetzt bei der Temperatur $(\sigma^{(0)}_{krit}/B)^2$ nicht mehr verschwindet, sondern *asymptotisch abnehmend* gegen Null strebt. Die Abweichung von der (gestrichelt gezeichneten) Kurve der Gleichung (6) ist aber bis über $1000^0$ abs. unmerklich und auch späterhin sehr klein; sie wäre noch kleiner, wenn man, entsprechend den Beckerschen Messungen an Wolfram, $\frac{\text{Aktivierungsenergie}}{kT} = 30$ annehmen würde; dieser Fall ist aus zeichentechnischen Gründen nicht in Fig. 1 eingetragen.

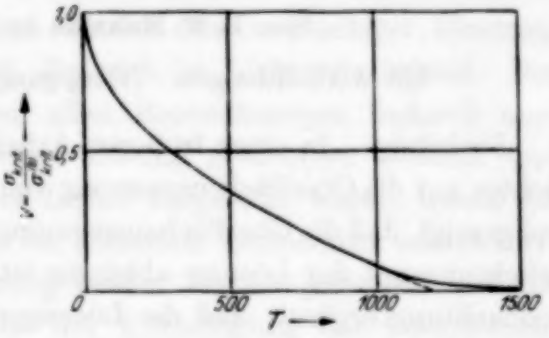


Fig. 1.

Da die Temperatur beginnender Abweichung zwischen den beiden Kurven in Fig. 1 hoch über dem Schmelzpunkt von Zink und Cadmium liegt, hat das Hinzufügen des zweiten Gliedes in (5) in diesen Fällen nur eine prinzipielle, keine praktische Bedeutung. Wahrscheinlich gibt es aber (wohl nicht metallische, sondern vor allem organische) Kristalle, bei denen die charakteristische Temperatur $(\sigma^{(0)}_{krit}/B)^2$, in deren Nähe intensivere plastische Erweichung auftritt, in der Umgebung des Schmelzpunktes liegt. Schon bei Steinsalz ist die Erweichung in der Nähe des Schmelzpunktes sehr bedeutend; noch viel ausgeprägter dürfte sie bei fett- und wachsartigen organischen Stoffen sein.

# Der Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. Teil II.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1935.)

*Einleitung.* In einer früheren Arbeit[1]) habe ich über den Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Boysscher Seifenlösung berichtet und gezeigt, daß die Oberflächenspannung in einem Maße abfällt, das von der Belichtungszeit der Lösung abhängig ist. Später[2]) wurde dies durch die Beobachtung ergänzt, daß die Lösungen von allen Arten von Seifen dieselbe Erscheinung zeigen, die also nicht nur auf die Boyssche Seifenlösung beschränkt ist. Der Betrag, um den die Oberflächenspannung sinkt, erwies sich als abhängig von der benutzten Seifensorte und ihrer Konzentration in der Lösung. Vor kurzem hat nun du Nouy[3]) gefunden, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Seifenlösung durch Lichteinwirkung größer für verdünnte Lösungen als für konzentrierte Lösungen ist.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen durch Lichteinwirkung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Seife und von der Einwirkung von Strahlen verschiedener Wellenlänge im sichtbaren und ultravioletten Gebiet in allen Einzelheiten untersucht. Daneben wurden die Absorptionsspektren der Seifenlösungen ebenfalls, und zwar mit einem Hilgerschen E 2-Spektrographen untersucht.

*1. Konzentration der Seifenlösungen.* Zur Untersuchung des Einflusses der Seifenkonzentration auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Seifenlösung unter der Einwirkung des Lichtes wurden die Wägemethode[4]), die Methode der Tröpfchengröße[5]) und die Methode der Oberflächenspannungswaage[6]) benutzt.

Ein Lichtstrahl von einer 300 Kerzen-Glühlampe, der mit Hilfe einer Linse von etwa 15 cm Öffnung und etwa 20 cm Brennweite parallel gemacht war, fiel auf den unteren Teil der Bürette, die etwas Seifenlösung enthielt.

---

[1]) L. D. Mahajan, Ind. Journ. Phys. **6**, 147—154, 1931. — [2]) L. D. Mahajan, Nature **128**, 496, 1931; **129**, 133, 1932; **132**, 67, 1933. — [3]) P. L. du Nouy, Nature **131**, 689, 1933. — [4]) L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 956, 1931. — [5]) J. H. Poynting u. J. J. Thomson, Properties of Matter, S. 161. — [6]) E. L. Warren, Phil. Mag. **7**, 358—386, 1927.

Am unteren Ende der Bürette war mit Gummischlauch ein kleines ausgezogenes Glasrohr befestigt, und die Tropfenbildung wurde vermittels eines an dem Gummischlauch befindlichen Quetschhahnes reguliert.

Die Einwirkung der Wärmestrahlen wurde dadurch vermieden, daß sie durch ein Wasserfilter abgehalten wurden (ein rechteckiger Glastrog, der mit reinem Wasser gefüllt war), das sich im Lichtwege befand. Der Einfluß der Adsorption wurde bei allen Beobachtungen dadurch ausgeschaltet, daß zwei Proben derselben Lösung genommen wurden, und während die eine eine Zeitlang dem Lichte ausgesetzt wurde, wurde die andere für dieselbe Zeit im Dunkeln bei derselben Temperatur aufbewahrt; dann wurde die Oberflächenspannung beider Proben gemessen und die Differenz der beiden berechnet, die der Erniedrigung der Oberflächenspannung infolge der Einwirkung des Lichtes entspricht. Diese Differenz ist unabhängig von allen Absorptionserscheinungen, weil diese für die beiden Proben derselben Lösung gleich sind.

Auf diese Art wurden Beobachtungsreihen mit Lösungen verschiedener Stärke und für verschiedene Belichtungszeiten angestellt. Wir geben eine typische Beobachtungsreihe wieder.

Tabelle 1. Temperatur: 31° C. Belichtungszeit: 6 Stunden.

| Nr. der Beobachtung | % Boysscher Seifenlösung | Gehalt an Natriumoleat in der Lösung | Abfall der Oberflächenspannung in dyn/cm |
|---|---|---|---|
| 1 | 100 | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ | 0,2 |
| 2 | 50 | $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ | 0,4 |
| 3 | 20 | $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 0,5 |
| 4 | 10,0 | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 0,6 |
| 5 | 5,0 | $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ | 1,4 |
| 6 | 2,5 | $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ | 5,2 |
| 7 | 1,25 | $3{,}12 \cdot 10^{-4}$ | 2,2 |
| 8 | 0,62 | $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ | 1,7 |
| 9 | 0,31 | $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ | 0,6 |
| 10 | 0,00 | unendliche Verdünnung | 0,0 |
| | unendliche Verdünnung | | |

Fig. 1 gibt in Form einer Kurve den Zusammenhang zwischen dem Abfall der Oberflächenspannung in dyn pro cm und der Konzentration der Boysschen Seifenlösung nach den in der Tabelle 1 gegebenen Beobachtungen. Die in Tabelle 1 und der Kurve der Fig. 1 wiedergegebenen Beobachtungen zeigen deutlich, daß der Abfall der Oberflächenspannung in schwachen Lösungen größer ist als in starken. Der Teil *bc* der Kurve zeigt, daß mit abnehmender Konzentration der Seife die Erniedrigung

der Oberflächenspannung bis zu einem bestimmten Grenzwert zunimmt. Dieser Teil der Kurve stimmt mit den Beobachtungen von du Nouy überein, der einen größeren Effekt bei stärker verdünnten Lösungen und einen kleineren Effekt bei konzentrierteren Lösungen fand. Der Teil *ab* der Kurve zeigt, daß nach Erreichen des Grenzwertes bei weiterer Verdünnung der Seifenlösungen die Erniedrigung der Oberflächenspannung wieder geringer wird. Das ist auch durchaus zu verstehen; denn bei unendlicher Verdünnung besteht die Lösung schließlich nur noch aus Wasser, und auf die Oberflächenspannung des Wassers hat das Licht keinen Einfluß. Dieser Teil der Kurve wurde von du Nouy nicht untersucht.

Fig. 1.

Dieser Grenzwert, d. h. die Konzentration der Lösung, bei der der Abfall der Oberflächenspannung sein Maximum erreicht, ist ein Zufallswert, der von der Art der benutzten Seife, ihrem Alter und ihrer Reinheit abhängig ist. In dem vorliegenden Falle lag diese Grenze bei einer Konzentration von $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ g Natriumoleat pro cm³. Die obigen Beobachtungen wurden an Natriumoleat angestellt, das von de Haen, Seelze bei Hannover, in Deutschland hergestellt war.

Für das Auftreten dieser Grenze spielt die Lichtabsorption eine wichtige Rolle. Bei zunehmender Konzentration der Lösung nimmt der Einfluß des Lichtes zu, bis die Lösung optisch so dicht geworden ist, daß die äußerste Schicht — Oberflächenschicht — der Lösung das gesamte wirksame Licht durch Absorption der wirksamen Lichtstrahlen abschneidet. Der innere größte Teil der Lösung bleibt unbeeinflußt, wodurch das Geringerwerden der Erniedrigung der Oberflächenspannung mit zunehmender Konzentration der Lösung verursacht wird.

*2. Der Einfluß des sichtbaren Gebietes.* Zur Unterscheidung des Einflusses verschiedenen Lichtes aus dem sichtbaren Gebiet des Spektrums auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen wurde derselbe Apparat wie im ersten Teil benutzt, nur daß in den Weg des parallelen Lichtstrahles ein Farbglasfilter gesetzt wurde. So wurde durch Verwendung von Glasfiltern verschiedener Farben verschieden gefärbtes

Licht erhalten, und der Einfluß von rotem, gelbem, grünem, blauem und violettem Licht einzeln untersucht.

Die störenden Einflüsse von Wärme und Adsorption wurden nach den im ersten Teil beschriebenen Methoden ausgeschaltet. Verschiedene Beobachtungsreihen wurden mit verschiedenen Belichtungszeiten angestellt. Die Lösung in der Bürette wurde weder während der Belichtung noch hinterher gestört. Es folgt eine typische Beobachtungsreihe.

Tabelle 2. Temperatur: 31° C. Belichtungszeit: 15 Stunden. Konzentration der Lösung: $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ g/ccm.

| Farbe des Lichtes | Abfall der Oberflächenspannung in dyn/cm | Farbe des Lichtes | Abfall der Oberflächenspannung in dyn/cm |
|---|---|---|---|
| Rot | 0,9 angenähert | Blau | 0,9 angenähert |
| Gelb | 1,1 „ | Violett | 3,1 „ |
| Grün | 0,9 „ | | |

Diese Beobachtungen zeigen deutlich, daß der Abfall der Oberflächenspannung im violetten Gebiet am größten ist und in den anderen viel kleiner. Der Einfluß ist viel größer im Licht von kleinerer Wellenlänge. Außerdem ist die Wirkung des gelben Lichtes etwas größer als die von rotem, gelbem oder blauem. Das mag an der hohen Intensität des gelben Lichtes liegen. Als Lichtquelle wurde auch hier die 300 Kerzen-Glühlampe benutzt.

Der für Rot, Gelb, Grün und Blau gefundene kleine Effekt rührt von dem diffusen Licht der Glühlampe her, die bei der Messung der Oberflächenspannung benutzt wurde. Sie wurde so kurz wie möglich angemacht, konnte aber nicht völlig vermieden werden. Außerdem zeigte sich, daß, wenn die Lösung nach der Belichtung geschüttelt wurde, die Erniedrigung der Oberflächenspannung etwas geringer wurde.

*3. Das ultraviolette Gebiet.* Zur Untersuchung des Einflusses ultravioletter Strahlen auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Seifenlösungen wurde ein etwas anderer Apparat benutzt (Fig. 2).

Als Lichtquelle wurde ein Kohlebogen benutzt, weil er reich an ultravioletten Strahlen ist. An Stelle einer Glasbürette wurde ein Balysches Absorptionsrohr mit Quarzfenstern an den beiden Enden als Behälter für die Seifenlösung benutzt. An den Hahn des Balyschen Rohres wurde mit Gummischlauch ein feines ausgezogenes Glasrohr befestigt und die Tropfenbildung wurde mit einem Quetschhahn reguliert. An Stelle eines rechteckigen Glasgefäßes als Wasserfilter wurde ein 15 cm langes Glasrohr von etwa $2^1/_2$ cm Durchmesser verwendet, das an seinen beiden Enden mit

Quarzfenstern versehen war und mit reinem destillierten Wasser gefüllt wurde. Eine Quarzlinse von etwa 20 cm Brennweite diente dazu, das vom Kohlebogen kommende Lichtbündel parallel zu machen. Vor den Kohlebogen wurde ein großer Schirm mit einem kleinen Loch in der Mitte gestellt, um das Streulicht abzuhalten. Auf diese Weise wurde die in dem Balyschen Rohr enthaltene Seifenlösung eine gegebene Zeit lang dem sichtbaren und ultravioletten Licht ausgesetzt. Die Oberflächenspannung wurde

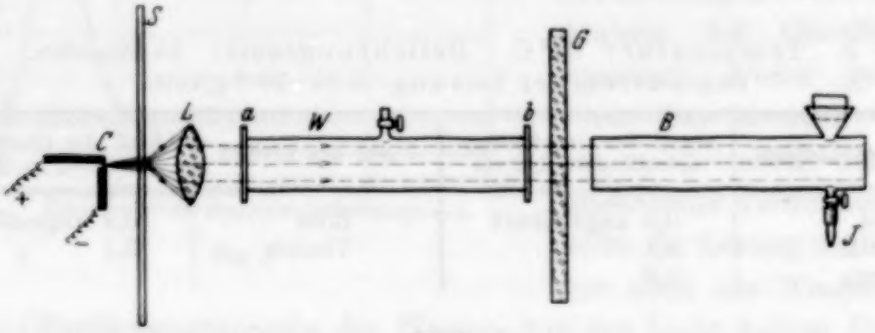



Fig. 2.
*C* Kohlebogen. *S* Schirm. *W* Wasserfilter. *L* Quarzlinse. *G* Glasfilter. *B* Balysches Rohr. *J* Tropfrohr. *a* und *b* Quarzfenster.

nach den oben angegebenen Methoden gemessen. Dann wurde ein Glasfilter (eine Glasplatte von $10 \times 10 \times 0{,}8\ cm^3$) in den Lichtweg gebracht, und eine neue Seifenlösung im Balyschen Rohr dem gefilterten Licht ausgesetzt, das nun hauptsächlich aus sichtbarem Licht und einem sehr geringen Anteil ultravioletten Lichtes (den Wellenlängen von 6000 bis 3600 Å) besteht. Wiederum wurde die Oberflächenspannung gemessen. Auf diese Weise wurden mehrere Beobachtungsreihen aufgenommen, von denen eine typische in Tabelle 3 wiedergegeben ist.

Tabelle 3. Temperatur: 30,8° C. Belichtungsdauer: 4 Stunden.

| Nr. der Beobachtung | Mit oder ohne Glasfilter | Wellenlänge des Lichtes | Gesamtabfall der Oberflächenspannung in dyn/cm |
|---|---|---|---|
| 1 | ohne | 6000 — 2000 Å | 4,8 |
| 2 | mit | 6000 — 3670 Å | 1,6 |
| 3 | dunkel | — | kein Abfall |

Daher ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung infolge von Einwirkung des Lichtes mit den Wellenlängen 3600 bis 2000 Å gleich 4,8 — 1,6 = 3,2 dyn pro cm.

Eine andere Beobachtungsreihe, die bei Belichtung des Tropfens mit einer bestimmten Lichtart gemacht wurde, wobei der Tropfen ganz allmählich wachsen gelassen wurde, folgt in Tabelle 4.

Tabelle 4. Temperatur: 30° C. Belichtungsdauer: 4 Stunden.

| Nr. der Beobachtung | Mit oder ohne Glasfilter | Wellenlänge des Lichtes | Gesamtabfall der Oberflächenspannung in dyn/cm |
|---|---|---|---|
| 1 | ohne | 6000 — 2000 Å | 4,5 ungefähr |
| 2 | mit | 6000 — 3600 Å | 2,0 „ |
| 3 | dunkel | — | nichts |

Daher ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung infolge von Einwirkung von Licht mit den Wellenlängen 3600 bis 2000 Å gleich 4,5—2,0 = 2,5 dyn pro cm.

Die in den Tabellen 3 und 4 wiedergegebenen Beobachtungen zeigen deutlich, daß der Abfall der Oberflächenspannung ohne Glasplatte im Lichtweg erheblich größer ist, als wenn die Glasplatte eingeschaltet ist. Diese Platte schneidet die ultravioletten Lichtstrahlen unterhalb etwa 3600 Å ab, so wie das Wasserfilter die ultraroten Strahlen von etwa 6000 Å an fernhält. Wenn also die Glasplatte nicht eingefügt ist, werden Strahlen von etwa 2000 bis 6000 Å hindurchgelassen und fallen auf das Balysche Rohr. Wird aber die Glasplatte in den Strahlengang gebracht, so werden nur die Strahlen im Gebiet zwischen etwa 3600 und 6000 Å hindurchgelassen und fallen auf die Lösung. Daher ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung im ersten Falle viel größer als im zweiten. Der Unterschied in der Erniedrigung der Oberflächenspannung ist auf die Wirkung der ultravioletten Strahlen mit Wellenlängen zwischen 3600 und 2000 Å zurückzuführen. Er ist verglichen mit der Erniedrigung, die durch das gesamte sichtbare Gebiet verursacht wird, recht beträchtlich.

Dies läßt darauf schließen, daß für die Entstehung des Maximums der Oberflächenspannungserniedrigung von Seifenlösungen die ultravioletten Strahlen die wirksamsten sind. Das mag daran liegen, daß die ultravioletten Strahlen chemisch die wirksamsten sind.

*4. Absorptionsspektren von Seifenlösungen im Sichtbaren und Ultraviolett.* Der Umstand, daß für die Entstehung der Oberflächenspannungserniedrigung von Seifenlösungen das Violett und Ultraviolett besonders wirksam sind, führte mich auf die Untersuchung der Absorptionsspektren von diesen Seifenlösungen.

Zu diesem Zwecke wurde eine 0,001 n Lösung[1]) von Natriumoleat in destilliertem Wasser hergestellt und in das Balysche Rohr gefüllt. Mit einem Hilgerschen E 2-Spektrographen wurde eine Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Schichtdicken der Lösung zwischen 5 und 100 mm

[1]) Das entspricht ungefähr 1,25% Boysscher Seifenlösung in der Lösung.

gemacht. Als Lichtquelle diente eine elektrische 50 Watt-Lampe, die ein kontinuierliches Spektrum liefert. Sämtliche Aufnahmen wurden mit 30 Sekunden belichtet und alle Vorkehrungen getroffen, um die Versuchsbedingungen so weit wie möglich konstant zu halten. Die Absorptionsgrenzen wurden mit einer Hilgerschen Ausmeßmikrometerskale ausgemessen. Vorher war ein Kupferbogen hergestellt und die Linien bekannter Frequenz identifiziert worden. Mit deren Hilfe wurden die Wellenlängen verschiedener anderer Linien nach der Hartmannschen Methode bestimmt. Die Frequenzen der Absorptionsgrenzen wurden mit der Hartmannschen Formel berechnet. Fig. 3 gibt eine Reihe von Aufnahmen der Absorptionsspektren der 0,001 n Seifenlösung wieder.

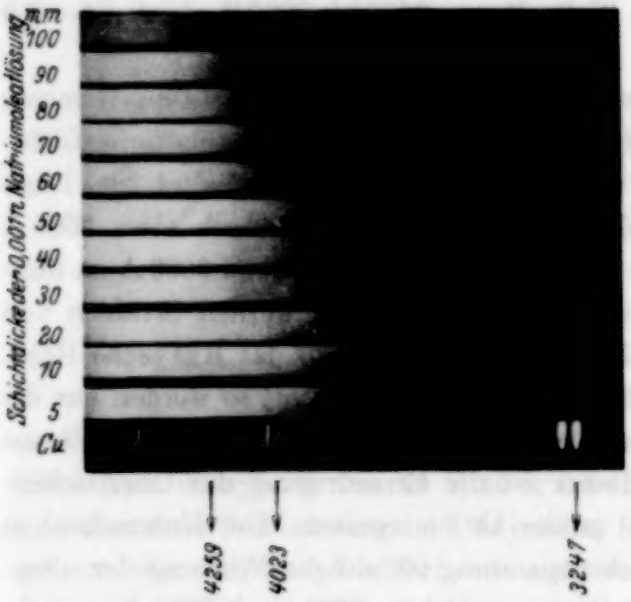



Fig. 3. Absorptionsspektren der Seifenlösung.

Diese Aufnahmen zeigen, daß es sich hier um eine allgemeine Absorption ohne irgendeine Bande handelt. Die Absorption setzt etwa bei der Wellenlänge 4000 Å ein. Die Absorptionsgrenze sinkt mit steigender Verdünnung der Lösung unter 4000 Å; sie verschiebt sich nach kleineren Wellenlängen sowohl wenn die Lösung verdünnt wird, wie wenn die Dicke der Schicht verringert wird.

*5. Diskussion der Ergebnisse.* Die Beobachtungen des Teiles 2 zeigen, daß der Abfall der Oberflächenspannung im violetten Gebiet des sichtbaren Spektrums stark ist, und die des Teiles 3, daß die Wirkung des Ultraviolett viel größer ist, als die des sichtbaren Lichtes. Man sieht also, daß die violetten und ultravioletten Strahlen (Wellenlängen kleiner als 4000 Å) für die Entstehung der Oberflächenerniedrigung in Seifenlösungen am wirksamsten sind. Überdies setzt die Absorption in diesen Lösungen bei etwa 4000 Å ein. Daraus geht klar hervor, daß der Effekt allein von den absorbierten Strahlen herrührt. Dieses sind die chemisch wirksamsten Strahlen und rufen daher irgendwelche chemischen Veränderungen in der Lösung bei Bestrahlung hervor. Diese chemische Änderung bringt eine Änderung in der Oberflächenspannung der Lösung mit sich. Deswegen wird bei Bestrahlung mit Licht eine Erniedrigung der Oberflächenspannung beobachtet.

In meiner ersten Arbeit[1]) habe ich vorausgesagt, daß die Ursache für diese Erniedrigung der Oberflächenspannung möglicherweise in irgendeiner chemischen Umwandlung zu suchen sei. In allen oben beschriebenen Versuchen wurde der Einfluß von Wärme und Adsorption ausgeschaltet. Trotzdem Wärmestrahlen ferngehalten wurden, zeigte sich eine Änderung der Oberflächenspannung. Daraus ist zu schließen, daß der Effekt nur auf irgendeine chemische Veränderung zurückgeführt werden kann.

*Zusammenfassung.*

Wir fassen die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen:

1. Der Betrag der Oberflächenspannungserniedrigung nimmt mit steigender Verdünnung der Lösung bis zu einer bestimmten Grenze zu und nimmt jenseits dieser Grenze bei weiterer Verdünnung der Lösung ab. Die maximale Erniedrigung der Oberflächenspannung wurde bei $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ g Natriumoleat pro $cm^3$ Lösung beobachtet. Diese Grenze verschiebt sich mit Alter, Reinheit und Art der benutzten Seife.

2. Die violetten Strahlen des sichtbaren Spektrums verursachen eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung der Seifenlösungen.

3. Die ultravioletten Strahlen verursachen die größte Erniedrigung der Oberflächenspannung.

4. Im Ultraviolett wird sehr stark absorbiert. Die Absorption setzt bei 4000 Å ein.

5. Es wird der Schluß gezogen, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung auf irgendeine chemische Veränderung, die in der Seifenlösung durch violette und ultraviolette Strahlen bei der Belichtung hervorgerufen wird, zurückzuführen ist.

6. Dieser Effekt ist unabhängig von Wärme oder Absorption und findet sich auch dort, wo die Wirkung von Wärme und Adsorption ausgeschaltet ist.

Zum Schluß möchte der Verfasser noch Herrn Prof. K. S. Krishnan seinen besonderen Dank für seine wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit ausdrücken.

*Patiala*, Indien, Physics Laboratory, Mohindra College.

[1]) l. c., Anm. 1.

# Einige Bemerkungen zum Staubeffekt von Mitra.

Von **Lj. Šplait** in Zagreb (Jugoslawien).

(Eingegangen am 27. November 1935.)

Es sei mir gestattet, hier einige Bemerkungen zu der Arbeit von S. M. Mitra[1]) zu machen.

Hätte Herr Mitra die ganze Literatur über die longitudinale Streuung, die unten angegeben ist[2]), und besonders die Arbeit von Čoban, wo die Versuchsmethodik genau beschrieben ist, durchstudiert, so hätte er zu der Schlußfolgerung kommen müssen, daß dieser Effekt ganz rein nur im ultraroten Gebiete des Spektrums bei hochmolekularen Verbindungen auftritt. In diesem Gebiete verschwindet z. B. der Tyndall-Effekt vollständig, wie es Rawling[3]) mit künstlichen trüben Medien überzeugend nachgewiesen hat. Es wäre auch sonst unmöglich, klare und scharfe Photographien auf hunderte von Kilometer Entfernung durch Dunst und Staub in der Atmosphäre zu erhalten.

Im Gebiete der kleineren Wellen und Moleküle treten verschiedene andere Effekte störend auf: Fluoreszenz des Glases und der Flüssigkeit, Tyndall-Erscheinung im Glase usw. Deshalb muß in diesem Gebiete mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden und andere Methoden, wie z. B. Durchleiten des Lichtstrahles mit Hilfe eines total reflektierenden Prismas von oben senkrecht direkt in die Oberfläche der Flüssigkeit, wie es eben bei Čoban beschrieben ist, angewendet werden.

---

[1]) S. M. Mitra, ZS. f. Phys. **96**, 34, 1935. — [2]) J. Plotnikow u. Lj. Šplait, Phys. ZS. **31**, 369, 1930; J. Plotnikow u. S. Nishigishi, ebenda **32**, 434, 1931; J. Plotnikow u. Mibayashi, Strahlentherapie **40**, Heft 3, 1931; J. Plotnikow, ebenda **39**, 469, 1931; Dorno-Festband **45**, 141, 1932; Axel Reyn, Festband **49**, 334, 1934; Photogr. Korresp. **67**, Heft 8 u. 11, 1931; Ber. d. 2. intern. Lichtforschungskongr., Kopenhagen 1932, S. 686; Umschau **37**, 856, 1933; P. Gjurić, Strahlentherapie **48**, 397, 1932; Max. Plotnikow, jr., Photopgr. Korresp. **70**, 38, 55, 1934; Lj. Šplait, Acta Phys. Pol. **2**, 458, 1934; P. Jurišić, Protoplasma **25**, 252, 1935; B. Coban, Acta Phys. Pol. **4**, 1, 1935; C. A. Mitchell, Analyst. **60**, 454, 1935; A. Gigon, Med. Wochenschr. **58**, 1178, 1928; **59**, 986, 1929; Ver. f. d. ges. inn. Med. **41**, 160, 1929; J. Plotnikow, Photochem. Arbeitsmethod., Abderhaldens Handb., Heft 323, 1930. Einen zusammenfassenden Bericht über dies Thema erstattete J. Plotnikow in seinem Gastvortrage am 14. Dezember 1934 in der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Berlin. — [3]) S. O. Rawling, Infrared Photography, Fig. 23, bei S. 40. London 1933.

Es ist klar, daß man mit solchen Flüssigkeiten arbeiten muß, die im Ultramikroskop als homogen, d. h. optisch leer erscheinen. Mitra hat aber in seinem Wasser Teilchen mit einfachem Mikroskop sehen können und mußte selbstverständlich einen optischen Staubeffekt erhalten, der bei einer gewissen Reinigung verschwindet. Da er eine sehr schwache Lichtquelle — einfache Quecksilberbogenlampe (2,5 Amp) — benutzte, von der nur eine Fläche von etwa 3 bis 4 mm Durchmesser in Frage kam, die eine 600 bis 800 mal schwächere Lichtintensität, als die entsprechende Fläche des positiven Kraters besitzt, so konnte er den wahren longitudinalen Lichtstreueffekt einfach nicht fassen. Es ist auch selbstverständlich, daß er bei dem *Staubeffekt* keine Periodizität finden konnte. Nebenbei sei bemerkt, daß auch feste optisch klare hochmolekulare Harze eine starke longitudinale Lichtstreuung ergeben.

Nur mit der sehr starken Lichtquelle einer Kohlebogenlampe, direkt vom positiven Krater, bei 45 Amp. Gleichstrombelastung, konnte man eine schwache Streuung bei reinem Wasser feststellen. Das photographische Bild von Mitra zeigt verdächtige Flecken, die auf die Existenz von Reflexen falschen Lichtes hindeuten. Das Diaphragma vor dem Glastroge war nicht scharf konisch gebohrt, was wiederum zu einer weiteren Quelle verschiedener falscher Lichtreflexe werden kann. Dasselbe gilt auch für das Kohlestäbchen, das statt des hohlen Abblenderöhrchens mit haarscharfen Rändern benutzt wurde. Expositionszeiten sowie Versuchsprotokolle sind nicht angegeben worden.

Es fehlt auch der Kontrollversuch für die einwandfreie Eichung der Apparatur mit einer Flüssigkeit, die keine Streuung gibt (wie z. B. Pentan oder Hexan, chemisch besonders gereinigt, im Ultrarot); hierbei muß die Platte auch bei langer Exposition ganz rein bleiben.

Daraus ist zu ersehen, daß die Versuchsanordnung von Mitra bei weitem nicht die Vollkommenheit erreicht hat, die im hiesigen Institut während der letzten fünf Jahre ausgearbeitet wurde. Deshalb ist es auch nicht zu verwundern, daß die Resultate bei ihm anders ausgefallen sind.

Was die Molekularstruktur des Wassers und anderer Flüssigkeiten anbetrifft, so sei darauf kurz hingewiesen, daß über die Polymerisation des Wassers eine große Literatur besteht, daß das Wasser mit Schwefelsäure, Alkohol und vielen anderen Körpern labile Verbindungen (die sich durch Volumenkontraktion und Wärmeentwicklung kennzeichnen) bildet und daß die hochmolekularen organischen Körper lange Fadenkettenmoleküle, die 600 bis 900 mμ lang sind und deren Durchmesser 0,2 bis 1,0 mμ betragen, darstellen. Sie sind im Ultramikroskop unsichtbar und

müssen sicherlich neue, uns noch unbekannte, optische Eigenschaften haben, die mit den Kugelmolekülen, mit denen die Theoretiker verschiedene mathematische Spekulationen anstellen, nichts Gemeinsames haben. Über die Eigenschaften der Fadenkettenmoleküle, deren Länge und Struktur mit der longitudinalen Lichtstreuung aufs engste verbunden zu sein scheint, kann man genaue Angaben in dem Buche von Staudinger[1]) und in der neueren Literatur finden.

Was die Arbeit von Krishnan[2]) betrifft, die bei Mitra erörtert wird, so gilt auch für sie das oben Gesagte. Man könnte noch hinzufügen, daß sie nur auf subjektiven Beobachtungen beruht, was infolge des sehr schwachen Effektes, der bei kurzen Fadenketten nur photographisch konstatiert werden kann, nicht zulässig ist, und daß Krishnan ein zu schmales Zylindergefäß aus Pyrexglas (dessen optische Eigenschaften noch wenig bekannt sind) verwendet hat, was falsche Reflexe verursachen kann.

In der Arbeit von Čoban ist auch zu dieser Arbeit auf kurze, aber klare und unzweideutige Weise Stellung genommen.

*Zagreb*, Physikal.-chem. Institut d. Technischen Fakultät d. Universität.

---

[1]) H. Staudinger, Hochmolekulare organische Verbindungen. Berlin 1932. Vgl. auch Sonderheft der Kolloid-ZS. **53**, 1930. — [2]) R. S. Krishnan, Proc. Indian Acad. (A) **1**, 44, 1934.

# Über Elektronenanlagerung und Ionenbildung bei Gasen.

Von W. Rogowski in Aachen.

(Eingegangen am 1. November 1935.)

Es wird die Elektronenanlagerung und Ionenbildung nach dem Massenwirkungsgesetz behandelt. Die erzielten Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit einer Reihe bekannter Erfahrungstatsachen.

Die negativen Elektrizitätsträger entstehen gewöhnlich zunächst als freie Elektronen, die sich indessen bald nach ihrer Entstehung an Atome oder Molekeln anlagern können und so negative Ionen bilden. Diese Anlagerung ist für das Verständnis von gewissen Entladungsvorgängen von Wichtigkeit. Sie beeinflußt bei Gasen grundlegend die Beweglichkeit der negativen Träger und hat hierdurch wiederum Einfluß auf andere Eigenschaften der Entladung (Feldverteilung, Strom-Spannungs-Charakteristik, Ionisierungsvorgänge). Unsere Kenntnisse über diesen Prozeß sind lückenhaft[1]). Wir wissen zwar, daß bei einigen Gasen, namentlich bei elektronegativen, die Anlagerung in starkem, bei anderen, namentlich bei Edelgasen, nur in schwachem Maße beobachtet wird, aber wir kennen zahlenmäßig nicht genügend genau die Größe des bei der Anlagerung freiwerdenden Energiebetrages, der für die quantitative Beurteilung von entscheidender Bedeutung ist und nur größenordnungsmäßig zu einigen Zehntel Volt geschätzt wird[2]). Auch über die zahlenmäßige Größe der Anlagerungswahrscheinlichkeit und der hierdurch mitgegebenen durchschnittlichen Lebensdauer eines freien Elektrons von seiner Entstehung bis zur Anlagerung sind wir nur größenordnungsmäßig unterrichtet[3]). Die grundlegende Frage, ob das gewöhnliche negative Ion als ein- oder vielmolekelig anzusehen ist, hat bis in die jüngste Zeit hinein zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß gegeben[4]). Unter diesen Umständen ist vielleicht die folgende Mitteilung nicht ohne Interesse, in der versucht wird, bei der Ionenbildung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zu quantitativen Angaben vorzudringen.

---

[1]) Man vgl. hierzu R. Seeliger, Gasentladungen, 2. Aufl., 1934, S. 52; A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen 1, 1932, S. 7 und 142; K. T. Compton u. I. Langmuir, Review of Mod. Physics **2**, 1930, Nr. 2; R. Holm, ZS. f. Phys. **75**, 171, 1932. — [2]) Vgl. z. B. A. v. Engel u. M. Steenbeck, a. a. O., S. 142. — [3]) Siehe auch die kürzlich erschienene Arbeit von B. Loeb, Phys. Rev. **28**, 684, 1935. Daselbst weiteres Schrifttum. — [4]) Man vgl. den zusammenfassenden Bericht von K. Przibram, Handb. d. Phys., Geiger u. Scheel, Bd. XXII, S. 323ff., 1926; ferner H. Schilling, Ann. d. Phys. **83**, 23, 1927.

Es liegt naturgemäß sofort die Frage nahe, ob hier die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes überhaupt als gerechtfertigt angesehen werden kann. Um ein Urteil zu gewinnen, erinnern wir daran, daß die Temperaturionisierung von Gasen [1]) bzw. der zwangsläufig mit ihr verbundene umgekehrte Vorgang der Vereinigung von Elektron und positivem Ion zum neutralen Atom unbedenklich dem Massenwirkungsgesetz unterworfen wird. Wir erinnern weiter daran, daß man das Massenwirkungsgesetz ebenfalls unbedenklich anwendet auf die Verbindung heteropolarer Stoffe, die eine lockerere Verbindung darstellen als die eben genannte Vereinigung von Elektron und Ion. Unter diesen Umständen wird man dem Versuche, das Massenwirkungsgesetz bei der noch weit lockereren Bindung, wie sie die Elektronenanlagerung darstellt, zu Rate ziehen (was bisher, soweit ich sehe, nicht geschehen ist), zum mindesten von vornherein nicht ablehnend gegenüberstehen wollen und seine Stellungnahme von den auf dieser Grundlage erzielbaren Ergebnissen abhängig machen.

*1. Einmolekelige Ionen.* Wir nehmen an, daß die Bildung einmolekeliger Ionen möglich sei und erinnern weiter daran, daß nicht nur Anlagerung von Elektronen erfolgt, sondern daß auch umgekehrt das gebildete Ion wieder in seine Bestandteile: Elektron und neutrale Molekel [2]) zerfallen kann. Dieser Austausch gehe in seiner einfachsten Form nach folgendem Schema vor sich [3]):

$$1 \text{ Elektron} + 1 \text{ Molekel} \rightleftarrows 1 \text{ Ion}. \qquad (1)$$

Wenn wir nun Elektronen, das neutrale Gas und die nach (1) mögliche Ionenart zusammenbringen, so werden durch den Anlagerungs- und den entsprechenden Zerfallsprozeß Austausche so lange stattfinden, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. In diesem Gleichgewichtszustand mögen beim Druck $p$ und der Temperatur $T$ vorhanden sein $n_1$ Mole Elektronen, $n_2$ Mole des neutralen Gases, $n_3$ Mole der gebildeten Ionenart. Die zugehörigen Konzentrationen seien:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}; \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}; \quad c_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}. \qquad (2)$$

[1]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921. — [2]) Oder neutrales Atom. — [3]) Unser Austauschschema 1 steht mit Angaben von Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **40**, 393, 1913; **41**, 95, 1913, im Einklang, nach dem das Elektron in fortlaufendem Wechsel auf seiner Wanderung von der Molekel gebunden und nach einer gewissen Zeit wieder freigegeben wird. Unsere Betrachtung wird allerdings hinzufügen, daß Bindung und Befreiung in bestimmter Weise von Druck, Temperatur und Anlagerungsspannung abhängen. Vgl. auch A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 452.

Dann lehrt das Massenwirkungsgesetz[1]), daß im Gleichgewichtszustand bei Gültigkeit des Austausches (1) zwischen den drei Konzentrationen die Beziehung bestehen muß:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = \frac{A\, e^{-\frac{B}{T}} \cdot T^C}{p}. \tag{3}$$

Die Größen $A$, $B$, $C$ hängen wie folgt mit den Eigenschaften der einzelnen Partner zusammen:

Es seien $i_1$, $i_2$, $i_3$ die „chemischen Konstanten" der Elektronen, des neutralen Gases und der Ionenart. Dann ist für das Austauschschema (1)

$$\ln A = i_1 + i_2 - i_3. \tag{4}$$

Wir setzen nun die chemischen Konstanten bei der neutralen Molekel und beim Ion als gleich an. Dann ist einfach

$$\ln A = i_1. \tag{4a}$$

Für die chemische Konstante $j_p$ eines einatomigen Gases, als welches wir dieses Elektronengas betrachten, gilt[2]):

$$j_p = -1{,}59 + \tfrac{3}{2} \log M \tag{5}\ [3])$$

($M$ Molekulargewicht). Hier ist allerdings eine Form der Angabe vorausgesetzt, bei der $j_p$ ohne weiteres als „Dampfdruckkonstante" benutzt werden kann, wobei in der Dampfdruckformel der Briggsche Logarithmus des in *Atmosphären* gemessenen Dampfdruckes vorausgesetzt wird. Zwischen dieser Größe $j_p$ und unserer hier im absolutem Maß anzugebenden chemischen Konstanten $i$ besteht die Beziehung:

$$i_{\text{absolut}} = (j_p + 6{,}0057) \cdot 2{,}302. \tag{5a}$$

Bei dem Molekulargewicht von $\frac{1}{1838}$ des Elektrons erhält man

$$j_p = -6{,}48 \tag{5b}$$

und

$$i_1 = -1{,}09. \tag{5c}$$

Es folgt

$$A = e^{-1{,}09} = 0{,}33. \tag{5d}$$

---

[1]) Siehe z. B. B. M. Planck, Thermodynamik, 8. Aufl., S. 219; Clemens Schaefer, Einführung in die theoretische Physik II, S. 289; G. Joos, Theoretische Physik, S. 447; H. Ulich, Chemische Thermodynamik, S. 169; W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik, S. 312. — [2]) Vgl. z. B. G. Joos, a. a. O., 1. Aufl., S. 529. — [3]) Formel (5) müßte streng genommen auf der rechten Seite wegen des Eigendralls des Elektrons um das Quantengewicht log 2 ergänzt werden. Tut man dies, so muß man auch die chemischen Konstanten von Ion und Molekel, die oben als gleich angesetzt wurden, verschieden groß annehmen. Die Einflüsse beider Ungenauigkeiten werden sich im allgemeinen aufheben. Hierauf machte mich freundlichst Herr Ulich aufmerksam. Näheres siehe W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner a. a. O. S. 316ff.

Die Größe $B$ ist durch die Größe der inneren Energie $u_{10}$ pro Mol am absoluten Nullpunkt der Temperatur bestimmt:

$$B = \frac{u_{10} + u_{20} - u_{30}}{R}, \tag{6}$$

$R$ ist die allgemeine Gaskonstante.

Der Zähler stellt somit den Energiebetrag pro Mol dar, der bei der Anlagerung der Elektronen (für $T = 0$) verfügbar wird. Messen wir diesen Energiebetrag in Volt ($V$) und bezeichnet $L$ die Loschmidtsche Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$), $e$ das Elementarquantum in elektrostatischen Einheiten ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$), so ist:

$$B = 11600\, V. \tag{6a}$$

Die Konstante $C$ ist mit den spezifischen Wärmen $c_p$ pro Mol der einzelnen Partner verknüpft:

$$C = \frac{c_{p_1} + c_{p_2} - c_{p_3}}{R}. \tag{7}$$

Auch bei den spezifischen Wärmen von neutraler Molekel und von Ion vernachlässigen wir die Unterschiede ($c_{p_2} = c_{p_3}$). Es bleibt alsdann nur die spezifische Wärme des Elektronengases zu berücksichtigen und, wenn wir dieses als einatomiges Gas ansehen, ergibt sich

$$C = \tfrac{5}{2}. \tag{7a}$$

Die Vereinfachung kann noch einen Schritt weitergetrieben werden. Offenbar kommt in allen praktischen Fällen nur in Betracht, daß wir es mit ganz außerordentlich geringen Konzentrationen von Elektronen und Ionen $c_1$ und $c_3$ zu tun haben. Dann sind wir berechtigt, $c_2$ näherungsweise gleich 1 zu setzen. Somit erhalten wir für den unter (1) angegebenen Austausch

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{e^{-1{,}09} \cdot e^{-\frac{11\,600\,V}{T}} \cdot T^{2{,}5}}{p} = \frac{H}{p}. \tag{8}$$

wo $H$ nur noch von der Temperatur abhängt. Wir merken uns weiter an, daß der Wert des Konzentrationsverhältnisses $c_1/c_3 = 0$ der Anlagerung sämtlicher Elektronen entspricht. $c_1/c_3 = \infty$ bedeutet, daß Anlagerung überhaupt nicht erfolgt und sämtliche Elektronen frei bleiben.

Gleichung (8) sagt einiges Neue aus. In Gleichgewichtsfällen ist das Konzentrationsverhältnis $c_1/c_3$ nicht allein durch die Anlagerungsspannung $V$ bedingt, sondern Temperatur und Druck haben auf dasselbe ebenfalls einen entscheidenden Einfluß. Bei konstanter Temperatur erweist sich das Anlagerungsverhältnis als umgekehrt proportional dem Druck. Bei kon-

stantem Druck und veränderlicher Temperatur hängt die Anlagerung von dem Wert $H$ ab, der mit $T$ wächst. Je höher die Temperatur, je niedriger der Druck, um so weniger Elektronen lagern sich an.

Es ist nützlich, auch zahlenmäßig die Größe der Anlagerung nach unserer Formel (8) zu verfolgen. Zur bequemen Übersicht schreiben wir die Formel an für den Fall, daß der Druck in Atmosphären $P$ gemessen wird. Sie lautet alsdann

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{e^{-1{,}09} \cdot e^{-\frac{11\,600\ V}{T}} T^{2{,}5}}{P \cdot 1{,}013 \cdot 10^6} \tag{9a}$$

und reduziert sich für die Temperatur von $27^0$ C

$$T = 300^0 \text{ K} \tag{9b}$$

auf:

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{0{,}506 \cdot e^{-38{,}7\ V}}{P}. \tag{9c}$$

Leider fehlen Angaben für die Anlagerungsspannung $V$ (vgl. oben). Setzen wir sie probeweise gleich Null, womit wir vermutlich die Verhältnisse bei Edelgasen wenigstens einigermaßen treffen[1]), so ergibt sich:

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{0{,}50}{P}. \tag{9d}$$

Selbst bei der Anlagerungsspannung Null finden wir bei einer Atmosphäre und Zimmertemperatur im Gleichgewicht keineswegs lauter freie Elektronen. Rund zwei Drittel der Gesamtträger sind Ionen, nur ein Drittel sind freie Elektronen. Wollen wir bei Atmosphärendruck auf ganz geringfügige Anlagerungen kommen, so müssen wir schon negative Anlagerungsspannungen zulassen.

Setzen wir andererseits $V = +\,{}^1/_2$ Volt, so ergibt sich

$$\frac{c_1}{c_3} = 0{,}5 \cdot e^{-19{,}3} = 2{,}1 \cdot 10^{-9}. \tag{9e}$$

Bei dieser immer noch kleinen Anlagerungsspannung haben sich praktisch alle Elektronen bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur angelagert. Auf rund $5 \cdot 10^8$ Ionen kommt erst 1 Elektron. Unsere Rechnung zeigt daher, daß man mit Anlagerungsspannungen von $-\,{}^1/_2$ bis ${}^1/_2$ Volt bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur den Gesamtbereich der Anlagerungsmöglichkeiten überstreichen kann. Wir kommen somit gerade

[1]) Die Bildung negativer Heliumionen ist nachgewiesen worden; vgl. R. Döpel, Ann. d. Phys. **76**, 28, 1925.

zu denjenigen Werten der Anlagerungsspannung, die bisher größenordnungsmäßig als richtig angesehen wurden (vgl. oben). Hierin liegt eine erste Stütze unserer Betrachtungsweise.

Wie schon oben gesagt, erweist sich das Anlagerungsverhältnis als umgekehrt proportional dem Druck. Bei $^1/_{1000}$ Atmosphäre und Zimmertemperatur erhalten wir daher bei der Anlagerungsspannung von 0 Volt für das Anlagerungsverhältnis Werte von etwa 500. Praktisch haben wir es also jetzt mit freien Elektronen zu tun und diese bleiben bei noch kleineren Drucken erst recht erhalten. Ist die Anlagerungsspannung nicht Null, so kommt man qualitativ zu demselben Ergebnis. Nur muß man, je höher die Anlagerungsspannung ist, auf um so kleineren Druck gehen, um wieder dasselbe Anlagerungsverhältnis zu erzielen. Auch dies ordnet sich gut unseren bisherigen experimentellen Erfahrungen ein[1]).

Werfen wir noch einen Blick auf die Temperaturabhängigkeit. Bei der Anlagerungsspannung von 0 Volt steigt das Anlagerungsverhältnis mit $T^{2,5}$. Es ist also bei 300° C (573° K) etwa 5,4 mal größer als bei Zimmertemperatur. Die Erhöhung ist merklich aber keineswegs enorm. Anders liegen die Verhältnisse bei merklichem Werte der Anlagerungsspannung $V$. Hier wird der Einfluß des Gliedes $e^{-\frac{11\,600\,V}{T}}$ erheblich und die Temperatur kann das Anlagerungsverhältnis stark ändern.

Überblicken wir noch einmal die Herkunft unserer Gleichung (8), so findet man leicht, daß sie ganz unabhängig davon ist, ob die Anlagerung an ein Atom oder an eine Molekel erfolgt. Die Gasart kommt beim einmolekeligen (einatomigen) Ion nur durch ihre Anlagerungsspannung zum Ausdruck.

2. *Anlagerung und Beweglichkeit.* Zunächst ist zu erinnern, daß unsere Ergebnisse naturgemäß nur auf schwache elektrische Felder angewandt werden dürfen, die die Wärmebewegung der Elektronen und Ionen nicht merklich ändern können. Im folgenden werden derartig niedrige Feldstärken vorausgesetzt. Es seien im cm³ im Gleichgewichtszustand $Z_e$ Elektronen und $Z_i$ Ionen vorhanden. Die Gesamtzahl der Träger im cm³ ist:

$$Z = Z_e + Z_i. \tag{10}$$

Für die Geschwindigkeit setzen wir in Anlehnung an eine Rechnung von G. Hertz[2]) bei den Elektronen an:

$$v_e = k_{e\,0} \cdot \sqrt{\frac{E}{p}} \tag{10a}$$

[1]) Vgl. den folgenden Abschnitt, wo die Übereinstimmung obiger Aussage mit der Erfahrung nachgewiesen wird. — [2]) G. Hertz, Verhandl. d. D. Phys. Gesellschaft **19**, 284, 1917.

und bei den Ionen wie üblich:

$$v_i = k_{i0} \frac{E}{p}, \tag{10b}$$

$k_{e0}$ und $k_{i0}$ sind von Feldstärke und Druck unabhängige Zahlenwerte.

Für die Zahl der je Sekunde durch 1 cm² hindurchtretenden Träger erhält man:

$$N = \left( \frac{k_{e0} \cdot Z_e}{\sqrt{E/p}} + k_{i0} Z_i \right) \frac{E}{p} \cdot \tag{10c}$$

Führen wir entsprechend (10b) die mittlere Geschwindigkeit der Träger ein:

$$v_m = k_{m0} \cdot \frac{E}{p}, \tag{11}$$

so daß ebenfalls geschrieben werden kann:

$$N = k_{m0} \cdot Z \cdot \frac{E}{p}, \tag{12}$$

so ist:

$$k_{m0} = \frac{k_{e0}}{\sqrt{E/p}} \cdot \frac{Z_e}{Z_e + Z_i} + k_{i0} \frac{Z_i}{Z_e + Z_i}, \tag{13}$$

bei dem Konzentrationsverhältnis

$$\frac{c_1}{c_2} = y \quad \text{ist} \quad \frac{Z_e}{Z_e + Z_i} = \frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{y}{1+y}; \quad \frac{Z_i}{Z_e + Z_i} = \frac{1}{1+y} \cdot \tag{14}$$

Somit erhalten wir den Ausdruck:

$$k_{m0} = \left( \frac{k_{e0}}{\sqrt{E/p}} y + k_{i0} \right) \frac{1}{1+y} \cdot \tag{15}$$

Ist $y = \infty$, so geht (15), wie es sein muß, unter Berücksichtigung von (11) in (10a) über. Bei $y = 0$ erhalten wir entsprechend Gleichung (10b). $k_{m0}$ ist die mittlere auf die Einheit des Druckes reduzierte Beweglichkeit, die bei alleiniger Gültigkeit des Ansatzes (10b) sich als unabhängig vom Druck ergeben sollte.

Wir beobachten nun bei einem bestimmten Werte $E/p$. Alsdann zeigt unser Ausdruck (15), daß $k_{m0}$ noch stark abhängig ist vom Werte $y$, der seinerseits wieder bei konstanter Temperatur sich als umgekehrt proportional dem Druck erwies. Fassen wir ein Gas mit merklicher Anlagerungsspannung (z. B. $O_2$) ins Auge und setzen wir Zimmertemperatur voraus. Bei Atmosphärendruck und höheren Drucken läßt sich alsdann ein so kleiner Wert von $y$ voraussehen, daß in (15) das Glied $\frac{k_{e0}\, y}{\sqrt{E/p}}$ gegen $k_{i0}$, $y$ gegen 1 verschwindet und einfach $k_{m0} = k_{i0}$ wird.

Verkleinern wir nun den Druck, so wird zunächst dasselbe Ergebnis folgen müssen, bis mit sinkendem Werte $p$ das Konzentrationsverhältnis $y$

so groß wird, daß das vorhin vernachlässigte Glied merklich wird. Nun beginnen die Werte von $k_{m0}$ zu steigen. Dieser Anstieg beginnt bei um so höherem Druck, je niedriger die Anlagerungsspannung ist. Die Zunahme von $k_{m0}$ bei abfallendem Druck ist nun als auffallende Erscheinung bei Edelgasen und Stickstoff und auch bei anderen Gasen bekannt. Man weiß auch aus experimentellen Ergebnissen, daß sie bei Edelgasen früher als bei anderen Gasen beginnt. Dies ist wieder völlig im Einklang mit unseren Folgerungen und kann als weitere Stütze unserer Betrachtungen bewertet werden. Nach unseren früheren Ergebnissen (vgl. Abschnitt 1) muß sich bei $V = 0$ der Anstieg bereits weit oberhalb des Atmosphärendrucks bemerkbar machen. Bei merklicher Anlagerungsspannung ($V = 0{,}2$ Volt) wird sich dieser Anstieg auf Drucke von einigen mm Hg verschieben müssen. Auch dies reiht sich gut den Beobachtungen ein.

Es ist indessen vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß unsere Ergebnisse sich nur auf den Gleichgewichtszustand beziehen. Werden an einer Kathode Elektronen ausgelöst, die sich in einem Feld zur Anode bewegen, so befindet sich in einer gewissen Umgebung der Kathode ein Gebiet, in dem mit Sicherheit von einem Gleichgewichtszustand nicht gesprochen werden kann und auf das unsere Betrachtungen auch nicht angewandt werden dürfen. Bei niedrigen Drucken kann es sein, daß sich ein Gleichgewichtszustand auf der ganzen Strecke Kathode—Anode überhaupt nicht einstellt. Bekanntlich hat J. J. Thomson[1]) die Bewegung von Elektronen, die an einer Kathode ausgelöst werden, behandelt, um den Anstieg der Beweglichkeit bei niedrigem Druck zu erklären. Er setzt hierbei das Elektron entweder als frei oder als dauernd angelagert voraus. Unsere Betrachtungsweise steht hiermit in keinem Gegensatz, sie behauptet aber, daß sich auch dann, wenn es sich um ausgesprochene Gleichgewichtszustände handelt, die bei passender Ionenerzeugung und bei passenden Drucken und Entfernungen Kathode—Anode durchaus realisierbar sind, ebenfalls der eben genannte Anstieg der auf die Druckeinheit bezogenen Beweglichkeit zeigen müßte.

*3. Mischung zweier Gase mit verschiedener Anlagerungsspannung.* Wenn wir zwei Gase mit verschiedener Elektronenaffinität miteinander mischen, so wird bereits durch kleine Zusätze des Gases mit großer Anlagerungsspannung die Zahl der freien Elektronen außerordentlich stark herabgesetzt. Wir wollen sehen, auf welche zahlenmäßigen Beziehungen das Massenwirkungsgesetz unter Voraussetzung einmolekeliger Ionen führt.

---

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **30**, 321, 1915.

**Wir haben folgendes zu unterscheiden:**

| Partner | | Anlagerungsspannung | Konzentration |
|---|---|---|---|
| Index | Bezeichnung | | |
| 1 | Elektron | | $c_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}$ |
| 2 | Molekel der neutralen Gasart 1 | $V_2$ | $c_2$ |
| 3 | Ion der neutralen Gasart 1 | | $c_3$ |
| 4 | Molekel der neutralen Gasart 2 | $V_4$ | $c_4$ |
| 5 | Ion der neutraen Gasart 2 | | $c_5$ |

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{A \cdot e^{-\frac{B_2}{T}} \cdot T^{2,5}}{c_2 \cdot p} \tag{16}$$

und

$$\frac{c_1}{c_5} = \frac{A \cdot e^{-\frac{B_4}{T}} \cdot T^{2,5}}{c_4 \cdot p}. \tag{17}$$

Hieraus leitet man leicht her:

$$\frac{c_1}{c_3 + c_5} = \frac{A \cdot T^{2,5}}{p} \cdot e^{-\frac{B_2}{T}} \cdot \frac{e^{-\frac{B_4}{T}}}{c_2 \cdot e^{-\frac{B_4}{T}} + c_4 e^{-\frac{B_2}{T}}}. \tag{18}$$

Die Werte $c_1$, $c_3$ und $c_5$ werden als sehr klein gegen Eins vorausgesetzt.

Zunächst ergibt sich, daß bei der Konzentration $c_4 = 0$ (und infolgedessen $c_2 \simeq 1$), wie es sein muß, wir wieder auf den alten Wert (3) zurückkommen. Ist $c_4$ nicht gleich Null, so hängt das Konzentrationsverhältnis $c_1/(c_3 + c_5)$ in starkem Maße von $c_4$ ab. Wir wollen nun die Voraussetzung machen, es sei 2 die Grundsubstanz und dementsprechend nahe bei 1; 4 sei die „Verunreinigung" und dementsprechend sehr klein. Es sei weiter für die Diskussion vorausgesetzt $V_2 \ll V_4$. Alsdann ergibt sich das Anlagerungsverhältnis der Mischung $c_1/(c_3 + c_5)$ als nahezu gleich dem der Grundsubstanz, wenn

$$c_2 e^{-\frac{B_4}{T}} \gg c_4 e^{-\frac{B_2}{T}},$$

also wenn:

$$\frac{c_4}{c_2} \ll \frac{e^{-\frac{B_4}{T}}}{e^{-\frac{B_2}{T}}}.$$

Mit unserer Voraussetzung $V_4 \gg V_2$ muß also $c_4$ außerordentlich kleiner als $c_2$ sein. Ein Zahlenbeispiel möge dies beleuchten: Es sei $V_2 = 0$, $V_4 = {}^1/_2$ Volt. Dann muß sein bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur:

$$\frac{c_4}{c_2} \ll e^{-19},$$

also kleiner als $5{,}6 \cdot 10^{-9}$. Bei $c_4/c_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-9}$ sinkt das Konzentrationsverhältnis Elektronen/Ionen rund auf die Hälfte des Wertes für die Grundsubstanz. Steigt das Verhältnis der Mischung $c_4/c_2$ über den angegebenen Wert von $5{,}6 \cdot 10^{-9}$ merklich hinaus, so hat das Konzentrationsverhältnis den Wert

$$\frac{c_1}{c_3 + c_5} = \frac{A \cdot T^{2{,}5} \cdot e^{-\frac{B_4}{T}}}{p \cdot c_4}.$$

Es hängt also jetzt ausschließlich von den Eigenschaften der Verunreinigung ab. Im allgemeinen werden die Verhältnisse nicht so kraß liegen, wie wir sie durch Annahme von Extremwerten der Anlagerungsspannung herausgearbeitet haben[1]). Wir wollten indessen zeigen, daß qualitativ unsere Betrachtungen bekanntes Tatsachenmaterial treffen und daher auch mit gewissen Ergebnissen von Hertz (a. a. O.) über die Wirkung geringfügiger Beimengungen kleiner Zusätze von Substanzen zu Edelgasen nicht in Widerspruch stehen. Allerdings beziehen sich die Hertzschen Betrachtungen auf den Fall, daß das Elektron auf seiner Wanderung als solches *ungebunden* bleibt, und nur je Stoß mit der neutralen Molekel einen mehr oder weniger großen Energieverlust erleidet. Unsere Ergebnisse haben indes abwechselnde Bindung des Elektrons und Zerfall des Ions zur Voraussetzung. Beide Ursachen, Energieverlust und Bindung, wirken im gleichen Sinne und sind daher beide geeignet, solange es sich nur um qualitative Betrachtungen handelt, die starke Wirkung geringer Spuren einer Verunreinigung in Gasen geringer Anlagerungsspannung auf die Beweglichkeit der Elektrizitätsträger zu erklären.

4. *Mehrmolekelige Ionen.* Wie schon gesagt, sind die Meinungen darüber, ob das normale Ion ein- oder mehrmolekelig ist, geteilt[2]), wenn auch der Glaube an das mehrmolekelige Ion durch die theoretischen Betrachtungen Lenards und durch eine vor kurzem von Schilling durchgeführte experimentelle Untersuchung eine starke Stütze erhalten hat[3]). Aber auch von den Verfechtern der mehrmolekeligen Ionen wird wenigstens für eine gewisse Zeitspanne das Bestehen einmolekeliger Ionen als möglich angesehen. Wenn dies zutrifft, so müßte wenigstens grundsätzlich nach dem Massenwirkungsgesetz immer mit dem gleichzeitigen Auftreten einzelner Elektronen auch mit dem Vorhandensein einmolekeliger und vielmolekeliger Ionen zu rechnen sein und es wird alsdann nur von Druck, Temperatur, Anlagerungsspannung und den Molekeleigenschaften abhängen, ob die eine oder andere Art der Träger überwiegt. Wenn auch mangels gewisser Daten namentlich

[1]) Nach G. Hertz, Verhandl. d. D. Phys. Gesellschaft **19**, 286, 1917, ist ein Reinheitsgrad von rund $10^{-6}$ das Äußerste, was erzielt werden kann. — [2]) K. Przibram, a. a. O. — [3]) H. Schilling, a. a. O.

infolge Unkenntnis der Anlagerungsspannung keine Entscheidung über die angeschnittene Frage zur Zeit möglich ist, halten wir es doch für angebracht, die Folgerungen darzulegen, zu denen man kommt, wenn man auf die Bildung vielmolekeliger Ionen das Massenwirkungsgesetz anwendet.

Wir haben den Austausch zu betrachten:

$$1 \text{ Elektron} + \nu \text{ Molekel} \rightleftarrows 1 \text{ Ion}.$$

Partner und Konzentrationen seien wieder wie folgt:

| Partner | Index | Konzentration |
|---|---|---|
| Elektron . . . . . | 1 | $c_1$ |
| Molekel . . . . . | 2 | $c_2$ |
| Ion . . . . . | 3 | $c_3$ |

Es folgt nach dem Massenwirkungsgesetz zunächst:

$$\frac{c_1 c_2^{\nu}}{c_3} = \frac{A' e^{-\frac{B'}{T}} \cdot T^{C'}}{p^{\nu}} \tag{19}$$

oder da $c_1$ und $c_3$ wieder sehr kleine Größen sein sollen ($c_2 \simeq 1$),

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{A' e^{-\frac{B'}{T}} \cdot T^{C'}}{p^{\nu}}. \tag{20}$$

Für die Konstanten hat man zu setzen:

$$\ln A' = i_1 + \nu i_2 - i_3, \tag{21}$$

$$B' = \frac{u_{10} + \nu u_{20} - u_{30}}{R}, \tag{22}$$

$$C' = \frac{c_{p_1} + \nu c_{p_2} - c_{p_3}}{R}. \tag{23}$$

Die Konstante $B'$ können wir wieder wie früher durch die in Volt gemessene Anlagerungsspannung $V$ ausdrücken:

$$B' = 11\,600\, V.$$

Dagegen erfahren die Konstanten $A'$ und $C'$ gegenüber $A$ und $C$ eine Änderung.

Die chemische Konstante des Elektrons bleibt nach wie vor gleich $i_1 = -1{,}09$. Für die chemische Konstante einer Molekel wird angegeben[1]):

Für zweiatomige Molekeln

$$i_M = \ln\left\{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3/2} \cdot \frac{k^{5/2}}{h^3}\right\} + \frac{3}{2} \ln M + \ln \frac{8\pi^2 kJ}{h^2} + \ln \frac{g}{s}. \tag{24}$$

[1]) Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der phys. Chemie, 4. Aufl., S. 314.

Für mehr als zweiatomige Molekeln

$$i_M = \ln\left\{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3/2} \cdot \frac{k^{5/2}}{h^3}\right\} + \frac{3}{2}\ln M + \frac{3}{2}\ln\frac{8\pi^{7/3}k}{h^2}\bar{J} + \ln\frac{g}{s}. \quad (25)$$

Hier bedeutet: $k$ die Boltzmannsche Konstante, $h$ das Wirkungsquantum, $L$ die Loschmidtsche Zahl, $M$ das Molgewicht (Molekulargewicht), $J$ das Trägheitsmoment und $\bar{J}$ das mittlere Trägheitsmoment $\bar{J} = \sqrt[3]{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3}$, $g$ das Quantengewicht, $s$ die Symmetriezahl.

Nun ist

$$\ln\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3/2} \cdot \frac{k^{5/2}}{h^3} = 10{,}16. \quad (26)$$

Wir schreiben somit:

$$i_M = 10{,}16 + \tfrac{3}{2}\ln M + \ln\tau_M, \quad (27)$$

wo für zweiatomige Molekeln gilt

$$\tau_M = \frac{8\pi^2 \cdot kJ}{h^2}\,\frac{g}{s} \quad (28)$$

und für drei- und mehratomige Molekeln

$$\tau_M = \left[\frac{8\pi^{7/3} \cdot k\bar{J}}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \frac{g}{s}. \quad (29)$$

Ganz entsprechend hätten wir für das Ion anzusetzen:

$$i_J = 10{,}16 + \tfrac{3}{2}\ln M_J + \ln\tau_J.$$

Zunächst entnehmen wir der Tabelle 1 die Werte der chemischen Konstanten für eine Reihe von Gasen[1]). Sodann überzeugen wir uns durch den Vergleich mit dem dort ebenfalls aufgeführten Wert von $10{,}16 + \frac{3}{2}\ln M$, daß das Glied $\ln\tau_M$ im allgemeinen nur eine Korrektur bedeutet. Es kommt lediglich bei den leichteren Stoffen ($H_2$, $CH_4$) prozentual stärker in Betracht.

Tabelle 1.

| Substanz | Chemische Konstante $j_p$ | $i_{absolut}$[2]) | $10{,}16 + \frac{3}{2}\ln M$ |
|---|---|---|---|
| Elektron | − 6,48 | − 1,09 | − 1,10 |
| He | − 0,68 | + 12,25 | + 12,24 |
| Ne | + 0,37 | 14,7 | 14,66 |
| Ar | + 0,81 | 15,7 | 15,69 |
| Hg | + 1,86 | 18,10 | 18,10 |
| $H_2$ | − 3,357 | 6,12 | 10,20 |
| $N_2$ | − 0,183 | 13,4 | 15,16 |
| $O_2$ | + 0,530 | 15,04 | 15,36 |
| $C_2$ | + 1,30 | 16,81 | 16,55 |
| $CO_2$ | + 0,83 | 15,73 | 15,83 |
| $CH_4$ | − 1,879 | 9,62 | 14,32 |

[1]) Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der phys. Chemie, 4. Aufl., S. 28. — [2]) Wegen der Umrechnung auf $i_{absolut}$ vgl. Gleichung (5a).

Die beiden ersten Glieder des Ausdrucks (24), (25) geben daher den Hauptbetrag. Da dem Ion das $\nu$-fache Molekulargewicht zukommt, wie der einzelnen Molekel, so gilt:

$$i_{\text{Ion}} = i_{\text{Molekel}} + \tfrac{3}{2} \ln \nu + \ln \tau'', \tag{30}$$

wo $\tau'' = \dfrac{\tau_J}{\tau_M}$ ist.

Somit wird

$$\ln A' = i_1 + (\nu - 1)\, i_M - \tfrac{3}{2} \ln \nu - \ln \tau''. \tag{31}$$

Das Glied $\ln \tau''$ muß für $\nu = 1$ verschwinden ($\tau'' = 1$). Der genaue Wert für beliebiges $\nu$ kann ohne tiefere Untersuchung nicht angegeben werden. Es genügt aber, daß es entsprechend seiner Herkunft aus $\tau_M$ und $\tau_J$ nur langsam mit $\nu$ anwachsen und in höherem Maße als $\tau_M$ als Korrekturgröße namentlich bei den schweren Stoffen betrachtet werden kann. Besonders sei darauf hingewiesen, daß $\tau''$ unabhängig von Temperatur und Druck ist. Daß wir seine Bestimmung umgehen, hat somit keinen Einfluß auf die sich später ergebende Temperatur- und Druckabhängigkeit.

Somit schreiben wir:

$$A' = e^{-1{,}09} \cdot \nu^{-3/2} \cdot \tau''^{-1} \cdot e^{(\nu-1) i_M}. \tag{32}$$

Der Faktor $e^{(\nu-1) i_M}$ entscheidet über die Größenordnung von $A'$. Er ist mit Hilfe unserer Tabelle leicht anzugeben. Bei Sauerstoff ergibt er sich z. B. beim zweimolekeligem Ion zu $e^{15}$, beim dreimolekeligem Ion zu $e^{30}$. Der Wert von $A'$ steigt somit enorm mit Zahl der sich vereinigenden Molekeln an.

Bei Berechnung der Konstanten $C'$ bleibt der vom Elektron herrührende Beitrag $c_{p_1}/R = \frac{5}{2}$ unverändert. Dagegen heben sich die beiden anderen Beiträge nicht mehr wie früher weg, wegen des bei $c_{p_2}$ auftretenden $\nu$-fachen Gewichts, sondern ergeben einen mit $\nu$ wachsenden positiven Beitrag. Ist die Zahl der Freiheitsgrade bei der Molekel $f_2$, beim Ion $f_3$, so ist:

$$C' = \frac{5}{2} + (\nu - 1) + \frac{(\nu f_2 - f_3)}{2}. \tag{33}$$

Bei zweiatomigen starren Molekeln ist $f_2 = 5$, bei starren dreiatomigen Molekeln $f_2 = 6$ zu setzen[1]).

Wir schreiben nun das Konzentrationsverhältnis wie folgt:

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{e^{-1{,}09} \cdot \nu^{-3/2} \cdot \tau''^{-1} \cdot e^{(\nu-1) i_M}\, T^{2{,}5} \cdot T^{\nu - 1 + \frac{\nu f_2 - f_3}{2}} \cdot e^{-\frac{B'}{T}}}{p^{\nu}} \tag{34}$$

[1]) Über die Freiheitsgrade komplizierterer Verbindungen, die nicht mehr als starr angesehen werden können, vgl. Clemens Schaefer, a. a. O., S. 396.

und zerlegen den Ausdruck in zwei Faktoren:

$$\frac{c_1}{c_3} = F_1 \cdot F_2, \tag{34 a}$$

$$F_1 = \frac{e^{-1,09} \cdot e^{-\frac{B_1}{T}} \cdot T^{2,5}}{p}, \tag{35}$$

$$F_2 = \nu^{-3/2} \cdot \tau''^{-1} \cdot e^{(\nu-1)i_M} \cdot \frac{e^{-\frac{(B'-B_1)}{T}} \cdot T^{(\nu-1)+\frac{(\nu f_2 - f_3)}{2}}}{p^{\nu-1}}. \tag{36}$$

Unter $B'$ ist dabei die Konstante für das *viel-* unter $B_1$ die entsprechende Konstante für das *ein*molekelige Ion verstanden. Der Faktor $F_1$ ist bereits aus der Bildung einmolekeliger Ionen bekannt. Es tritt somit neu der Faktor $F_2$ hinzu. Bei ihm steigt sowohl der Zähler wie der Nenner mit $\nu$ an. Um einen Überblick zu gewinnen, berechnen wir $F_2$ für Sauerstoff und Zimmertemperatur ($T = 300^0$ K $= e^{5,70}$) und Atmosphärendruck ($10^6$ dyn/cm$^2$). Für $\nu = 2$, also für das zweimolekelige Ion, ergibt sich

$$F_2 = \frac{\tau''^{-1} \cdot e^{15} \cdot e^{17,1}}{e^{1,05}\, e^{13,2}} \cdot e^{-\frac{(B'-B_1)}{T}} = \sim e^{18} \cdot e^{-\frac{(B'-B_1)}{T}}. \tag{37}$$

Die im Faktor $e^{18}$ liegende Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses kann ohne weiteres durch Erhöhung der Anlagerungsspannung ($B'$) wieder rückgängig gemacht werden. Wir sehen somit, daß wir ohne Kenntnis dieser Größe zahlenmäßig nichts Endgültiges aussagen können. Zum Beispiel genügt schon die Erhöhung der Anlagerungsspannung um etwas weniger als $^1/_2$ Volt, um das Konzentrationsverhältnis wieder auf den Wert des einmolekeligen Ions zu bringen. Immerhin wird man nicht annehmen können, daß mit wachsender Molekelzahl die Anlagerungsspannung dauernd wachsen kann, sondern es läßt sich voraussehen, daß sie einer Grenze zustreben wird. Dann steigt aber letzten Endes mit wachsender Molekelzahl $\nu$ das Konzentrationsverhältnis immer mehr und die Bildung mehrmolekeliger Ionen wird somit immer unwahrscheinlicher. Auch ohne tiefere Untersuchung wird man annehmen können, daß das Ion um so stärker zum Zerfall neigt, je mehr Molekeln es enthält. Die Existenz mehrmolekeliger Ionen läßt sich daher nur dann begründen, wenn die Anlagerungsspannung beim Zusammenschluß mehrerer Molekeln zum Ion größer ist als bei einer einzigen Molekel und dadurch der Zusammenhalt entgegen dem zerlegenden Einfluß der Temperatur gesichert wird. Unsere Formel bringt dies sinnfällig zum Ausdruck. Wenn man nicht höhere Anlagerungsspannungen als 1 Volt zulassen will, wären schon bei Atmosphärendruck Ionen von mehr als 3 Molekeln praktisch unmöglich.

Besonders auffällig ist die Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses vom Druck. Diese ergibt sich nach unserem Ausdruck als proportional $1/p^r$. Bei hohem Druck müßte demnach das Konzentrationsverhältnis sehr klein, die Anlagerung selbst sehr groß werden. Beginnt dann bei stetig absinkendem Druck das Konzentrationsverhältnis $c_1/c_3$ merklich zu wachsen, so müßte der weitere Anstieg bei weiter absinkendem Druck alsbald rapide zunehmen.

Das Massenwirkungsgesetz schließt die Bildung mehrmolekeliger Ionen nicht aus; ganz besonders gute Existenzbedingungen läßt es für große Ionen bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen voraussehen. Ionen von mehr als etwa 3 Molekeln müssen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nach dem Massenwirkungsgesetz dann als unwahrscheinlich angesehen werden, wenn die Anlagerungsspannung auch bei mehrmolekeligen Ionen nur wenige Zehntel Volt betragen sollte.

*Anlagerung positiver Ionen.* Wir werfen noch einen Blick auf die Bildung positiver Ionen. Für das zweimolekelige positive Ion setzen wir an:

$$1 \text{ Positives Ion} + 1 \text{ Molekel} \rightleftarrows 1 \text{ Doppelion}.$$

Die Konzentrationen seien wieder $c_1$, $c_2$, $c_3$. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz für sehr kleine Konzentrationen $c_1$ und $c_3$

$$\frac{c_1}{c_3} = \frac{A_+ e^{-\frac{B_+}{T}} \cdot T^{C_+}}{p}, \tag{39}$$

$$\ln A_+ = i_{\text{Ion}} + i_{\text{Molekel}} - i_{\text{Doppelion}}, \tag{40}$$

$$C_+ = \frac{c_{p_{\text{Ion}}} + c_{p_{\text{Molekel}}} - c_{p_{\text{Doppelion}}}}{R}, \tag{41}$$

$$B_+ = 11600\, V \quad (V \text{ Anlagerungsspannung in Volt}). \tag{42}$$

Wir setzen zunächst $i_{\text{Ion}} = i_{\text{Molekel}}$. In Anlehnung an (30) schreiben wir weiter

$$i_{\text{Doppelion}} = i_{\text{Molekel}} + \tfrac{3}{2} \ln 2 + \ln \tau''_+,$$

wo $\ln \tau''_+$ eine Korrektur gegenüber $i_{\text{Molekel}} + \frac{3}{2} \ln 2$ bedeutet. Somit erhalten wir:

$$\ln A_+ = i_{\text{Mol}} - \tfrac{3}{2} \ln 2 - \ln \tau''_+, \tag{43}$$

$$A_+ = 2^{-3/2} \cdot \tau''^{-1}_+ \cdot e^{i_{\text{Molekel}}}. \tag{44}$$

Bei Berechnung der Konstanten $C_+$ setzen wir $c_{p_{\text{Ion}}} = c_{p_{\text{Molekel}}}$. Ferner hat das Doppelion mehr Freiheitsgrade als die einfache Molekel. Wir bringen dies zum Ausdruck durch den Ansatz:

$$\frac{c_{p_{\text{Doppelion}}}}{R} = \frac{c_{p_{\text{Molekel}}}}{R} + \sigma, \tag{45}$$

wo $\sigma$ im allgemeinen nur eine Zahl von der Größenordnung 1 ist und die Differenz der Freiheitsgrade von Doppelion und Molekel bedeutet. Unter diesen Umständen erhalten wir

$$C_+ = \frac{c_{p\,\text{Molekel}}}{R} - \sigma. \tag{46}$$

Für zweiatomige starre Molekeln wäre $c_p/R = \frac{7}{2}$ zu setzen. Mit $\sigma = 1$ erhalten wir $C_+ = \frac{5}{2}$.

Bei mehratomigen starren Molekeln wird zu setzen sein:

$$\frac{c_p}{R} = 4 \text{ und } \sigma = 0,$$

so daß sich $C_+ = 4$ ergibt.

Wir erhalten somit

$$\frac{c_1}{c_3} = \tau_+''^{-1} \cdot \frac{2^{-3/2} \cdot e^{i_{\text{Mol}}} \cdot T^{C_+}}{p} \cdot e^{-\frac{11\,600\,V}{T}}. \tag{47}$$

Für Sauerstoff ($i_{\text{Molekel}} = 15$; $C_+ = \frac{5}{2}$), Zimmertemperatur ($T = 300^0$ K) und Atmosphärendruck ergibt sich:

$$\frac{c_1}{c_3} = \tau_+''^{-1} \cdot \frac{2^{-3/2}\, e^{15} \cdot e^{14,2}}{e^{13,2}} \cdot e^{-\frac{11\,600\,V}{T}}. \tag{48}$$

Liegt die Anlagerungsspannung $V$ bei $^1/_2$ Volt, so ergeben sich kleine Werte des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_1}{c_3} = \tau_+''^{-1} \cdot e^{-4}$. Die Bildung eines positiven Doppelions muß hiernach bei Anlagerun gsspannungen dieser Größe als wahrsche inlich angesehen werden. Ist die Anlagerungsspannung noch höher, so ist in einem weiten Druck- und Temperaturbereich praktisch nur das Doppelion und kein Einfachion vorzufinden.

Aber auch hier müßte mit absinkendem Druck eine Auflockerung des Doppelions eintreten und gleichzeitig ein Anwachsen des Produktes aus Beweglichkeit und Druck ($k_{\text{mo}+}$). Es ist nicht uninteressant, daß sich bereits experimentelle Ergebnisse vorfinden, nach denen tatsächlich jenes Produkt mit absinkendem Druck zunehmen soll [1]).

Man überzeugt sich leicht, daß nach dem Massenwirkungsgesetz, ganz wie es die Erfahrung verlangt, bei höheren Feldstärken, die die Geschwindigkeiten der Träger merklich über die Wärmegeschwindigkeit heben, die Anlagerung von Elektronen und Bildung komplexer Ionen zurückgehen muß.

[1]) K. Przibram, a. a. O., S. 326.

# Bemerkung über die Eigenschaften des „Gasnebels".

Von **V. Njegovan** in Zagreb (Jugoslawien).

(Eingegangen am 29. November 1935.)

Der „Gasnebel" in der Nähe des absoluten Nullpunktes ist als ein stark verkleinertes Bild der Erdatmosphäre zu betrachten.

In meinem letzten Aufsatze[1]) zeigte ich, wie man sich die Sublimation in der Nähe des absoluten Nullpunktes vorzustellen hat. Es entsteht zuerst ein „Haufen", welcher sich mit zunehmender Temperatur in einen Nebel auflöst. Das Volumen (die Form) und damit auch der Druck des Nebels stellt bei jeder Temperatur eine Resultante zwischen der gegenseitigen Wirkung der Translation einerseits und der van der Waalsschen Kräfte mit der Gravitation der Erde andererseits dar. Das Volumen des Nebels ist der *maximale* Wert, welchen die bestimmte Gasmenge bei der betreffenden Temperatur annehmen kann; das Gas kann also bei der betreffenden Temperatur nicht das ganze ihm zur Verfügung gestellte Volumen vollständig ausfüllen.

Drücken wir den Nebel etwas zusammen, so wird sich sein Volumen verkleinern und das Gas folgt der idealen bzw. der van der Waalsschen (mit veränderlichen $a$ und $b$) Zustandsgleichung, aber eben immer mit der Beschränkung, daß es für bestimmte Temperaturen ein maximales Volumen nicht überschreiten kann. Das *minimale* Volumen, unter welchem noch das Gas als solches bestehen kann, ist natürlich durch die Kondensationsfähigkeit des Gases bedingt.

Alles das gilt aber nicht nur für sehr niedrige Temperaturen, sondern ganz allgemein. Was ist die Lufthülle der Erde anderes als ein „Gasnebel" bestimmter Form und bestimmten Volumens, trotzdem ihm der unermeßliche Weltraum zur Verfügung steht? Der „atmosphärische Druck" ist sonst bei konstanten Verhältnissen, von der Lufthöhe abhängig, was offenbar im kleinen auch für unseren Nebel gelten muß, aber nicht meßbar sein wird.

Nur bei $T = 0$ sind sowohl der Druck ($p_0$) wie auch das Volumen ($v_0$) unveränderlich und die Zustandsgleichung reduziert sich auf die Form $0 = 0$, wie wir das schon früher ableiteten.

Die Sublimation bei $T = 0$ ist nämlich nichts anderes als ein Zerfall des Kristallgebäudes in einen „Trümmerhaufen" seiner Baubestandteile. Die ursprünglichen Bausteine (Ionen, Atome, Moleküle), welche sich im Kristall in einer erzwungenen, gespannten Lage befunden haben, werden

[1]) V. Njegovan, ZS. f. Phys. **97**, 393, 1935.

jetzt durch die eigene Schwere, aber auch durch die auftretenden van der Waalsschen Kräfte zusammengerückt, wobei auch intramolekulare Kräfte zur Geltung kömmen und bestimmte Kristallbestandteile zu einzelnen, neuen, selbständigen Molekülen binden. Durch dieses „Zusammenfallen" der Molekülbestandteile wird Energie frei, welche sich durch das Auftreten der spezifischen Wärme $C_p^0$ nach außen kundgibt (innerer Effekt). Die Energie, welche bei der Neubildung der Moleküle sich entwickelt, wird die Größe der latenten Wärme $L_0$ beeinflussen müssen. Durch die Abnahme des Volumens von $v_f$ (des Kristalls) auf $v_0 = b_0$ (des Haufens) entsteht der (negative) Druck $p_0$, welcher aber im luftleeren Raume nicht zur Geltung kommen kann.

Erst bei höheren Temperaturen entsteht durch die Zunahme der Translation der eigentliche Gasdruck. In Verbindung mit der „Schwere" des Nebels bildet er den „atmosphärischen Druck", welcher allmählich mit der Höhe abnehmen und außerhalb des Nebels ganz verschwinden muß. Unser Nebel ist also als ein stark verkleinertes Bild der Erdatmosphäre zu betrachten. Wie soll aber unter diesen Verhältnissen der „Gasdruck" in der Nähe des absoluten Nullpunktes experimentell bestimmt werden?

Bei „gewöhnlichen" Verhältnissen verschwindet beim Gase, welches sich naturgemäß immer in einem *relativ kleinen* Gefäße befindet, der Einfluß der Gravitation mit der Höhe praktisch vollkommen. Wir können somit bei gewöhnlichem Gase keine Druckänderung mit der Entfernung von der Erdoberfläche, *innerhalb eines kleinen Raumes*, beobachten; es zeigt in seinem ganzen Innern einen konstanten Druck.

Hiermit sollen unsere oben zitierten Ausführungen ergänzt und berichtigt werden, wobei besonders der Begriff der „Gleichgewichtstemperatur" überflüssig wird.

*Zagreb* (Jugoslawien), Technische Fakultät.

## Bemerkung der Redaktion.

Aus verschiedenen Zuschriften ersehen wir, daß die bei neueren Arbeiten E. Rupps festgestellte Unzuverlässigkeit (vgl. E. Rupp, Ann. d. Phys. (5) **23**, 760, 1935; ZS. f. Phys. **95**, 801, 1935 und C. Ramsauer, ZS. f. Phys. **96**, 278, 1935, W. Gerlach und E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **24**, 124, 1935) auch von früheren Veröffentlichungen dieses Autors behauptet wird.

Wir beabsichtigen nicht, weitere Einzelerörterungen darüber zu bringen, müssen vielmehr den Lesern die angemessene Vorsicht überlassen.

# Eine statistische Störungstheorie.

## II. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie mit Austausch.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

(Eingegangen am 7. November 1935.)

Es wird in der mit dem Elektronenaustausch erweiterten statistischen Theorie von Thomas und Fermi eine Störungsrechnung entwickelt. Das zugrunde gelegte statistische Modell gestattet eine gemeinsame Behandlungsweise des neutralen Atoms und des positiven und negativen Ions. Für die Elektronendichte im gestörten Atom oder Ion und für die Störungsenergie werden Formeln hergeleitet, deren Anwendbarkeit besprochen wird. Da in diese Formeln nur solche Größen eingehen, welche man aus der Theorie selbst bestimmen kann, ist es möglich, mit den hergeleiteten Resultaten wichtige atomare Konstanten ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter zu bestimmen. Als Anwendung der gefundenen Resultate wird das von einem äußeren elektrischen Feld in einem Atom oder Ion induzierte elektrische Dipolmoment berechnet und für dieses eine Formel hergeleitet.

*Einleitung.* In dem ersten Teil dieser Arbeit[1]) wurde eine Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Austauschkorrektion entwickelt. Für die dort erhaltenen Resultate war es aus Konvergenzgründen wichtig, in dem Nenner der Formeln der gestörten Elektronendichte und der Störungsenergie durchweg einen Potentialmittelwert einzuführen, welchen wir dort mit Hilfe der Polarisierbarkeit der Atome oder Ionen, also mit einer empirischen bzw. halbempirischen Konstante bestimmten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, eine Störungsrechnung in der mit dem Elektronenaustausch erweiterten Thomas-Fermischen Theorie[2]) zu entwickeln. Das mit dem Austausch erweiterte statistische Modell unterscheidet sich von dem von Thomas und Fermi gegebenen Modell bekannterweise hauptsächlich dadurch, daß die Elektronendichte nicht bis ins Unendliche ausläuft, sondern auf eine Kugel von endlichem Radius beschränkt ist. Die Dichte ist am Rande des Atoms oder Ions nicht 0, sondern hat einen endlichen Betrag, für welchen verschiedene Autoren verschiedene Werte angeben[3]). Wir werden hier die von Jensen

[1]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **97**, 633, 1935; im folgenden als I zitiert. — [2]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930; L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **5**, 185, 1934; H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934; **93**, 232, 1935. — [3]) H. Jensen, l. c. und L. Brillouin, l. c.

hergeleiteten Resultate gebrauchen (l. c.). Mit Hilfe dieses Modells kann man neutrale Atome, positive und negative Ionen auf einheitliche Weise behandeln. Wie wir sehen werden, ist es in der hier zu entwickelnden Störungsrechnung, solange man sich auf genügend kleine Störungen beschränkt, nicht notwendig, im Nenner der Formeln der gestörten Elektronendichte und der Störungsenergie einen Mittelwert einzuführen. Da aber im statistischen Modell die äußersten Teile der kontinuierlichen Elektronenwolke wegen der sehr lockeren Bindung durch die Störung sehr stark deformiert werden, so scheint es zweckmäßig zu sein, auch hier im Nenner der erwähnten Formeln einen Mittelwert einzuführen. Diesen Mittelwert kann man aber hier im Gegensatz zum ersten Teil dieser Arbeit aus der statistischen Theorie bestimmen, wodurch man sich von jeder empirischen oder halbempirischen Konstante freimacht. Eben in diesem Punkte besteht eine Weiterführung der im ersten Teil dieser Arbeit gewonnenen Resultate, denn es ist mit den hier hergeleiteten Formeln möglich, einige wichtige atomare Konstanten auf rein theoretischem Wege, also ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Konstanten zu bestimmen.

Die Verhältnisse werden in der vorliegenden Arbeit wegen des Elektronenaustausches etwas komplizierter als in I (l. c.), wir können uns aber durchweg kurz fassen, da die einzelnen Resultate auf ganz ähnliche Weise als in I (l. c.) hergeleitet werden und die Analogie überall deutlich hervortritt. Alle unsere Resultate gelten sowohl für neutrale Atome wie für positive und negative Ionen mit der Voraussetzung, daß dieselben eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung besitzen.

*§ 1. Die Elektronendichte im gestörten Atom und Ion.* Wir legen wieder den statistischen Ausdruck der Energie des Atoms oder Ions unseren Betrachtungen zugrunde. Wenn wir mit $\chi$ das Potential des Kernes, mit $\varphi_0$ das Potential der ungestörten Elektronenwolke und mit $\varrho_0$ die ungestörte Elektronendichte bezeichnen, so hat man für die Dichte der potentiellen, kinetischen und der Austausch-Energie eines ungestörten statistischen Atoms oder Ions

$$P_0 = -(\chi + \tfrac{1}{2}\varphi_0)\,\varrho_0\,\varepsilon, \quad K_0 = \varkappa_k\,\varrho_0^{5/3}, \quad A_0 = -\varkappa_a\,\varrho_0^{4/3}, \tag{1}$$

wo

$$\varkappa_k = \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\pi^2\,\varepsilon^2\,a_H, \quad \varkappa_a = \frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\varepsilon^2 \tag{2}$$

ist. $\varepsilon$ bedeutet die positive Elementarladung, $a_H$ den ersten H-Radius. Für die Dichte der Gesamtenergie $W_0$ erhält man also

$$W_0 = P_0 + K_0 + A_0. \tag{3}$$

Die Gesamtenergie $E_0$ des ungestörten Atoms oder Ions ergibt sich hieraus folgendermaßen:

$$E_0 = \int W_0 \, \mathrm{d}\tau = \int \{ -(\chi + \tfrac{1}{2}\varphi_0)\, \varrho_0\, \varepsilon + \varkappa_k\, \varrho_0^{5/3} - \varkappa_a \varrho_0^{4/3} \}\, \mathrm{d}\tau, \tag{4}$$

wo $\mathrm{d}\tau$ das Volumenelement bedeutet.

$\varrho_0$ hat der Nebenbedingung

$$\int \varrho_0 \, \mathrm{d}\tau = N \tag{5}$$

zu genügen, wo $N$ die Anzahl der Elektronen ist.

Aus der Variation von $E_0$ hinsichtlich $\varrho_0$ folgt mit Berücksichtigung der Nebenbedingung (5) folgende Gleichung:

$$\varrho_0^{2/3} - \frac{4\varkappa_a}{5\varkappa_k}\, \varrho_0^{1/3} = \frac{3\varepsilon}{5\varkappa_k}(V_0 - \lambda), \tag{6}$$

wo

$$V_0 = \chi + \varphi_0 \tag{7}$$

ist. Den Lagrangeschen Multiplikator $\lambda$ kann man leicht bestimmen, man erhält[1])

$$\lambda = \frac{\varkappa_a^2}{4\varkappa_k \varepsilon} + \frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r_g} = \frac{15\,\varepsilon}{32\pi^2 a_H} + \frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r_g}, \tag{8}$$

wo $r_g$ den Radius jener Kugel bedeutet, außerhalb welcher $\varrho_0 = 0$ ist, $Z$ ist die Ordnungszahl.

Die Elektronendichte am Rande des Atoms oder Ions ist nach Jensen folgende:

$$\varrho_0(r_g) = \left(\frac{\varkappa_a}{2\varkappa_k}\right)^3 = \frac{1}{470{,}0\, a_H^3}, \tag{9}$$

welche Gleichung man als eine Bestimmungsgleichung für $r_g$ betrachten kann[2]).

Gleichung (6) kann man folgendermaßen schreiben:

$$\varrho_0 = \left(\frac{3\varepsilon}{5\varkappa_k}\right)^{3/2} \left[ \left( V_0 - \lambda + \frac{4\varkappa_a^2}{15\varkappa_k \varepsilon} \right)^{1/2} + \left( \frac{4\varkappa_a^2}{15\varkappa_k \varepsilon} \right)^{1/2} \right]^3 = \gamma (F + \sigma)^3, \tag{10}$$

wo wir der Kürze halber folgende Bezeichnungen einführten:

$$F = (V_0 - \lambda + \sigma^2)^{1/2}, \tag{11}$$

$$\sigma = \left( \frac{4\varkappa_a^2}{15\varkappa_k \varepsilon} \right)^{1/2}, \tag{12}$$

$$\gamma = \left( \frac{3\varepsilon}{5\varkappa_k} \right)^{3/2}. \tag{13}$$

---

[1]) L. Hulthén, ZS. f. Phys. **95**, 789, 1935. — [2]) Für das statistische Modell ohne Austausch, also für $\varkappa_a = 0$, wird $\lambda = \frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r_g}$ und $\varrho_0(r_g) = 0$.

Wir nehmen nun an, daß das Atom oder Ion unter der Wirkung eines äußeren Potentials $v$ steht, von dem wir einstweilen voraussetzen, daß es gegenüber $F^2$ klein ist. Dies bedeutet eine ziemlich starke Einschränkung für $v$, von welcher wir uns jedoch weiter unten (§ 3) freimachen. Die Gesamtenergie $E$ des gestörten Atoms oder Ions erhält man folgendermaßen:

$$E = \int \left\{ -(\chi + \tfrac{1}{2}\varphi + v)\,\varrho\varepsilon + \varkappa_k \varrho^{5/3} - \varkappa_a \varrho^{4/3} \right\} \mathrm{d}\tau, \tag{14}$$

wo $\varphi$ das Potential der gestörten Elektronenwolke und $\varrho$ die gestörte Elektronendichte bedeutet. Durch Variation von $E$ hinsichlich $\varrho$ erhält man mit Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\int \varrho \,\mathrm{d}\tau = N \tag{15}$$

folgende Gleichung:

$$\varrho = \gamma\,[(V + v - \eta + \sigma^2)^{1/2} + \sigma]^3, \tag{16}$$

$$V = \chi + \varphi,$$

wo $\eta$ einen Lagrangeschen Multiplikator bedeutet. Wir machen für $\eta$ den Ansatz

$$\eta = \lambda + \mu \tag{17}$$

und bestimmen $\mu$ aus (15). Wenn man (17) in (16) einsetzt und statt $V$ das Gesamtpotential des ungestörten Atoms oder Ions $V_0$ setzt, also die durch die Dichteänderung verursachte Potentialänderung neben $v$ aus denselben Gründen wie in I (l. c.) vernachlässigt, so folgt für $\varrho$ die Gleichung

$$\varrho = \gamma\,[(V_0 - \lambda + v - \mu + \sigma^2)^{1/2} + \sigma]^3. \tag{18}$$

Da wir voraussetzten, daß $v$ gegenüber $F^2$ klein ist und wir von $\mu$ dies ebenfalls annehmen können, entwickeln wir die rechte Seite von (18) nach $v - \mu$ in eine Reihe. Mit Berücksichtigung der Gleichung (10) erhält man

$$\varrho = \varrho_0 \left\{ 1 + \frac{3}{2}\frac{1}{(F+\sigma)F}(v-\mu) + \frac{3}{8}\left[\frac{1}{(F+\sigma)^2 F^2} - \sigma\frac{1}{(F+\sigma)^2 F^3}\right](v-\mu)^2 + \cdots \right\}. \tag{19}$$

Die höheren Glieder könnte man aus (18) durch weiteres Differentiieren erhalten, wir geben sie jedoch wegen ihrer Kompliziertheit nicht an.

Den Multiplikator $\mu$ hat man aus Gleichung (15) zu bestimmen. Wenn man in Betracht zieht, daß $\varrho_0$ die Bedingung (5) erfüllt, so folgt für $\mu$ die Gleichung

$$\int \left\{ \frac{3}{2} \frac{1}{(F+\sigma)F} \varrho_0 (v-\mu) + \frac{3}{8} \left[ \frac{1}{(F+\sigma)^2 F^2} - \sigma \frac{1}{(F+\sigma)^2 F^3} \right] \varrho_0 (v-\mu)^2 + \cdots \right\} \mathrm{d}\tau = 0 . \quad (20)$$

Wenn man sich auf das erste Glied der Summe beschränkt, so kann man $\mu$ aus der einfachen Gleichung

$$\int \frac{3}{2} \frac{(v-\mu)}{(F+\sigma)F} \varrho_0 \, \mathrm{d}\tau = 0 \quad (21)$$

bestimmen, aus welcher man für $\mu$ folgenden Näherungswert erhält:

$$\mu = \frac{\int \frac{v \varrho_0}{(F+\sigma)F} \mathrm{d}\tau}{\int \frac{\varrho_0}{(F+\sigma)F} \mathrm{d}\tau} . \quad (22)$$

$\mu$ ist also dem nach $\varrho_0/(F+\sigma)F$ genommenen Mittelwert des Störungspotentials gleich, was unsere Reihenentwicklung (19) rechtfertigt. Diesen Näherungswert von $\mu$ werden wir im folgenden gebrauchen.

Der Kürze halber führen wir die Bezeichnung ein:

$$\frac{1}{N} \int \frac{v^l}{(F+\sigma)^m F^n} \varrho_0 \, \mathrm{d}\tau = w^{(l)}_{m\,n} , \quad (23)$$

mit welcher wir Gleichung (22) folgendermaßen schreiben können:

$$\mu = \frac{w^{(1)}_{1\,1}}{w^{(0)}_{1\,1}} . \quad (24)$$

Um unsere Formeln nicht unnötigerweise zu komplizieren, schreiben wir in diesen auch weiterhin $\mu$ und verstehen darunter den durch (22) bzw. (24) gegebenen Näherungswert von $\mu$. Formel (19) gibt also mit dem Wert (24) für $\mu$ den Ausdruck der gestörten Elektronendichte.

Die einzelnen Näherungen der Dichteänderung definieren wir genau so als in I (l. c.) und bezeichnen auch hier die Dichteänderung $n$-ter Ordnung mit $\varrho_n$. Für die ersten zwei Näherungen erhält man

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1 &= \frac{3}{2} \frac{1}{(F+\sigma)F} \varrho_0 (v-\mu), \\ \varrho_2 &= \frac{3}{8} \left[ \frac{1}{(F+\sigma)^2 F^2} - \sigma \frac{1}{(F+\sigma)^2 F^3} \right] \varrho_0 (v-\mu)^2 . \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Für die gesamte Dichteänderung $\varrho_S$ folgt

$$\varrho_S = \varrho - \varrho_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \varrho_n. \tag{26}$$

In unseren Ausführungen haben wir folgenden Umstand vernachlässigt. Ohne Störung ist außerhalb einer Kugel vom Radius $r_\varrho$ die Elektronendichte gleich 0. Infolge der Störung ändert sich die Elektronendichte, was bewirkt, daß die erwähnte Kugelfläche deformiert wird. Diesen Umstand haben wir vernachlässigt und werden denselben auch weiterhin nicht berücksichtigen, da dieser einerseits von geringer Bedeutung ist und andererseits zu großen mathematischen Schwierigkeiten führen würde.

*§ 2. Die Störungsenergie.* Die Störungsenergie $E_S$ ergibt sich aus folgender Differenz:

$$E_S = E - E_0. \tag{27}$$

Die einzelnen Näherungen der Störungsenergie definieren wir genau so wie in I (l. c.). Für die Störungsenergie $n$-ter Ordnung $E_S^{(n)}$ kommen also jene Glieder der Störungsenergie in Betracht, in welchen $v$ oder $\mu$ in der $n$-ten Potenz vorkommen. Wie man aus (4) und (14) sieht, setzt sich die Störungsenergie aus mehreren Anteilen zusammen. Den Anteil $-\int v\,\varrho\varepsilon\,\mathrm{d}\tau$ bezeichnen wir auch hier mit $U_p$. Außerdem hat man noch die wegen der Änderung von $\varrho_0$ und $\varphi_0$ auftretende Energieänderung in Betracht zu ziehen, welchen Anteil wir, da sich dieser, wie wir sehen werden, aus zwei Teilen zusammensetzt, mit $U_k + U_a$ bezeichnen. Die einzelnen Näherungen bezeichnen wir auch hier mit einem oberen Index. Es wird also

$$E_S = U_p + U_k + U_a, \quad E_S^{(n)} = U_p^{(n)} + U_k^{(n)} + U_a^{(n)}, \tag{28}$$

$$E_S = \sum_{n=1}^{\infty} E_S^{(n)}. \tag{29}$$

Aus der Definition folgt für $U_p$ und $U_p^{(m)}$:

$$U_p = -\int v\,\varrho\,\varepsilon\,\mathrm{d}\tau, \tag{30}$$

$$U_p^{(m)} = -\int v\,\varrho_{m-1}\,\varepsilon\,\mathrm{d}\tau. \tag{31}$$

Für die ersten drei Näherungen erhält man also mit Hilfe von (25)

$$U_p^{(1)} = -N\,\varepsilon\,w_{0\,0}^{(1)}, \tag{32}$$

$$U_p^{(2)} = -\frac{3N\varepsilon}{2}\,(w_{1\,1}^{(2)} - \mu\,w_{1\,1}^{(1)}), \tag{33}$$

$$U_p^{(3)} = -\frac{3N\varepsilon}{3}[(w_{22}^{(3)} - 2\mu w_{22}^{(2)} + \mu^2 w_{22}^{(1)}) - \sigma(w_{23}^{(3)} - 2\mu w_{23}^{(2)} + \mu^2 w_{23}^{(1)})]. \quad (34)$$

Die durch die Änderung von $\varrho_0$ und $\varphi_0$ verursachte Energieänderung des Atoms oder Ions erhält man ganz analog wie in I (l. c.). Es wird

$$\left.\begin{aligned} U_k + U_a &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n W_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \left( \frac{\partial^n P_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n + \frac{\partial^n K_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n + \frac{\partial^n A_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \right) d\tau. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Das erste Glied der Summe verschwindet. Da $\varrho_0$ eine Lösung der Gleichung (6) bzw. (10) ist, folgt nämlich

$$\frac{\partial W_0}{\partial \varrho_0} = -\lambda\varepsilon,$$

und da $\lambda$ eine Konstante ist, erhält man

$$\int \frac{\partial W_0}{\partial \varrho_0} \varrho_S \, d\tau = -\lambda\varepsilon \int \varrho_S \, d\tau = 0.$$

Die Summe $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n P_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau$, welche die Änderung der inneren potentiellen Energie gibt, kann man sehr einfach bestimmen. Wenn man mit $\delta\varphi_0$ die durch $\varrho_S$ verursachte Änderung von $\varphi_0$ bezeichnet, so erhält man mit Hilfe der bekannten elektrostatischen Beziehung

$$\int \varrho_0 \, \delta\varphi_0 \, d\tau = \int \varphi_0 \varrho_S \, d\tau$$

folgende Relation

$$-\left\{\int [\chi + \tfrac{1}{2}(\varphi_0 + \delta\varphi_0)](\varrho_0 + \varrho_S)\varepsilon \, d\tau - \int (\chi + \tfrac{1}{2}\varphi_0)\varrho_0 \varepsilon \, d\tau\right\} = -\varepsilon \int V_0 \varrho_S \, d\tau - \tfrac{1}{2}\varepsilon \int \varrho_S \delta V_0 \, d\tau,$$

wo wir im zweiten Glied auf der rechten Seite statt $\delta\varphi_0$ die durch $\varrho_S$ verursachte Änderung des Gesamtpotentials $\delta V_0$ setzten, was gestattet ist, da $\chi$ von $\varrho$ unabhängig ist. Es wird also[1])

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n P_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau = -\varepsilon \int V_0 \varrho_S \, d\tau - \tfrac{1}{2}\varepsilon \int \varrho_S \delta V_0 \, d\tau.$$

---

[1]) Wir möchten hier bemerken, daß es zweckmäßig ist, in I (l. c.) denjenigen Teil, in welchem die einzelnen Glieder der Reihe $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n P_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau$ diskutiert werden, durch die hier gegebene einfachere Behandlungsweise und Schreibweise zu ersetzen.

Wie weiter oben bemerkt, verschwindet jedoch das erste Glied auf der rechten Seite mit den beiden ersten Gliedern der entsprechenden Reihen für $K_0$ und $A_0$ in (35), da $\varrho_0$ eine Lösung der Gleichung (6) bzw. (10) ist. Das zweite Glied auf der rechten Seite, das dieses $\delta V_0$ enthält, können wir aus denselben Gründen wie in I (l. c.) vernachlässigen, so daß man erhält:

$$U_k + U_a = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n K_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n A_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n d\tau. \tag{36}$$

Wenn man nun die erste Summe der rechten Seite mit $U_k$, die zweite mit $U_a$ identifiziert, so hat man

$$U_k = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n K_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n \, d\tau, \quad U_a = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \frac{\partial^n A_0}{\partial \varrho_0^n} \varrho_S^n d\tau. \tag{37}$$

$U_p$, $U_k$ und $U_a$ geben also denjenigen Anteil der potentiellen, kinetischen bzw. der Austausch-Energieänderung, welchen man erhält, wenn man aus der gesamten Änderung der potentiellen, kinetischen bzw. Austausch-Energie die Glieder beziehungsweise

$$-\varepsilon \int V_0 \varrho_S \, d\tau, \quad \int \frac{\partial K_0}{\partial \varrho_0} \varrho_S \, d\tau \quad \text{und} \quad \int \frac{\partial A_0}{\partial \varrho_0} \varrho_S \, d\tau$$

in Abzug bringt.

Wenn man für $K_0$ und $A_0$ die durch (1) gegebenen Ausdrücke einsetzt, so folgt

$$U_k = \sum_{n=2}^{\infty} \varkappa_k \binom{5/3}{n} \int \varrho_0^{5/3-n} \varrho_S^n \, d\tau = \sum_{n=2}^{\infty} \varkappa_k \binom{5/3}{n} \int \varrho_0^{2/3-(n-1)} \varrho_S^n \, d\tau, \tag{38}$$

$$U_a = -\sum_{n=2}^{\infty} \varkappa_a \binom{4/3}{n} \int \varrho_0^{4/3-n} \varrho_S^n \, d\tau = -\sum_{n=2}^{\infty} \varkappa_a \binom{4/3}{n} \int \varrho_0^{1/3-(n-1)} \varrho_S^n \, d\tau. \tag{39}$$

Wenn man außerdem beachtet, daß $\varkappa_k \gamma^{2/3} = \frac{3}{5} \varepsilon$ und $\varkappa_a \gamma^{1/3} = \frac{3}{2} \sigma \varepsilon$ ist, so kann man $U_k$ und $U_a$ mit der Beziehung $\varrho_0^{1/3} = \gamma^{1/3} (F + \sigma)$ folgendermaßen umformen:

$$U_k = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{3}{5} \binom{5/3}{n} \varepsilon \int \frac{(F+\sigma)^2}{\varrho_0^{n-1}} \varrho_S^n \, d\tau, \tag{40}$$

$$U_a = -\sum_{n=2}^{\infty} \frac{3}{2} \binom{4/3}{n} \sigma \varepsilon \int \frac{F+\sigma}{\varrho_0^{n-1}} \varrho_S^n \, d\tau. \tag{41}$$

Diese Formeln sind zur Herleitung der einzelnen Näherungen geeignet. Bei der Bestimmung von $U_k^{(m)}$ und $U_a^{(m)}$ wird man alle Glieder der Summen (40) und (41) mit $m > 2$ vernachlässigen. Die für $U_k^{(m)}$ und $U_a^{(m)}$ in Frage kommenden Glieder enthalten die Potenzen $\varrho_S^2$, $\varrho_S^3$, ..., $\varrho_S^m$. Von den

Summen, welche aus diesen Potenzen resultieren, wird man nur jene Glieder berücksichtigen, in welchen $v - \mu$ in der $m$-ten Potenz auftritt. Für die ersten drei Näherungen folgt

$$U_k^{(1)} = 0, \tag{42}$$

$$U_k^{(2)} = \frac{3 N \varepsilon}{4} (w_{0\,2}^{(2)} - 2 \mu w_{0\,2}^{(1)} + \mu^2 w_{0\,2}^{(0)}), \tag{43}$$

$$U_k^{(3)} = \frac{N \varepsilon}{8} [2 (w_{1\,3}^{(3)} - 3 \mu w_{1\,3}^{(2)} + 3 \mu^2 w_{1\,3}^{(1)} - \mu^3 w_{1\,3}^{(0)}) - 3 \sigma (w_{1\,4}^{(3)} - 3 \mu w_{1\,4}^{(2)} + 3 \mu^2 w_{1\,4}^{(1)} - \mu^3 w_{1\,3}^{(0)})], \tag{44}$$

$$U_a^{(1)} = 0, \tag{45}$$

$$U_a^{(2)} = -\frac{3 \sigma N \varepsilon}{4} (w_{1\,2}^{(2)} - 2 \mu w_{1\,2}^{(1)} + \mu^2 w_{1\,2}^{(0)}), \tag{46}$$

$$U_a^{(3)} = -\frac{\sigma N \varepsilon}{8} [(w_{2\,3}^{(3)} - 3 \mu w_{2\,3}^{(2)} + 3 \mu^2 w_{2\,3}^{(1)} - \mu^3 w_{2\,3}^{(0)}) - 3 \sigma (w_{2\,4}^{(3)} - 3 \mu w_{2\,4}^{(2)} + 3 \mu^2 w_{2\,4}^{(1)} - \mu^3 w_{2\,4}^{(0)})]. \tag{47}$$

Die gesamte Störungsenergie ergibt sich nach (28) aus der Summe der Glieder $U_p$, $U_k$ und $U_a$. Die Summation führt zu einem einfachen Resultat, denn es besteht folgende Relation

$$w_{m-1,\,n+1}^{(l)} - \sigma w_{m,\,n+1}^{(l)} = w_{m\,n}^{(l)}, \tag{48}$$

welche man aus der Definition (23) sehr einfach verifizieren kann. Mit Hilfe dieser Relation erhält man für die ersten drei Näherungen der gesamten Störungsenergie

$$E_S^{(1)} = -N \varepsilon w_{0\,0}^{(1)}, \tag{49}$$

$$E_S^{(2)} = -\frac{3 N \varepsilon}{4} (w_{1\,1}^{(2)} - \mu^2 w_{1\,1}^{(0)}), \tag{50}$$

$$E_S^{(3)} = -\frac{N \varepsilon}{8} [(w_{2\,2}^{(3)} - 3 \mu^2 w_{2\,2}^{(1)} + 2 \mu^3 w_{2\,2}^{(0)}) - \sigma (w_{2\,3}^{(3)} - 3 \mu^2 w_{2\,3}^{(1)} + 2 \mu^3 w_{2\,3}^{(0)})]. \tag{51}$$

Für die höheren Näherungen kann man auf ganz analoge Weise ähnliche Formeln herleiten.

*§ 3. Anwendbarkeit der Resultate.* Die in den für die Störungsenergie hergeleiteten Formeln vorkommenden Integrale $w_{m\,n}^{(l)}$ geben durchweg einen endlichen Betrag, da die im Nenner eingehenden Größen $F + \sigma$ und $F$ im ganzen Integrationsgebiet nirgends 0 werden und auch am Rande des Atoms oder Ions noch einen endlichen Betrag haben. Trotz dieses Umstandes scheint es uns notwendig in den gewonnenen Formeln den Nenner durchweg durch einen Mittelwert zu ersetzen. Im zugrunde ge-

legten statistischen Modell ist nämlich die Bindungsenergie der äußersten Teile der Elektronenwolke von sehr kleinem Betrag, demzufolge diese durch die Störung sehr stark deformiert werden. Daraus folgt, daß diese Teile der Elektronenwolke zur Störungsenergie einen zu großen Beitrag liefern, was z. B. bei $E_S^{(2)}$ dadurch zum Ausdruck kommt, daß am Rande des Atoms oder Ions der Nenner $(F+\sigma)\cdot F$ einen sehr kleinen Betrag annimmt, wodurch die Randgebiete in den in $E_S^{(2)}$ vorkommenden Integralen sehr stark betont werden. Dies hängt einerseits damit zusammen, daß der statistische Energieausdruck $E_0$ und $E$ nur dort gültig ist, wo die Elektronendichte groß ist, was jedoch in den äußeren Gebieten nicht mehr der Fall ist, andererseits damit, daß bei der statistischen Berechnung der elektrostatischen Energie die elektrostatische Wirkung des Elektrons auf sich selbst mitgezählt wird. Die aus diesen Ursachen folgende Schwierigkeit können wir in unserem Falle dadurch beseitigen, daß wir in den Größen $w_{m\,n}^{(l)}$ den Nenner $(F+\sigma)^m\cdot F^n$ durch einen Mittelwert $\overline{V}_{m\,n}$ ersetzen, für welchen sich, wie man leicht einsieht, folgende Definition eignet:

$$\frac{1}{\overline{V}_{m\,n}} = \frac{1}{N}\int \frac{1}{(F+\sigma)^m F^n}\,\varrho_0\,\mathrm{d}\,\tau. \tag{52}$$

$1/\overline{V}_{m\,n}$ ist also mit $w_{m\,n}^{(0)}$ identisch. Daß wir für $w_{m\,n}^{(0)}$ noch die Bezeichnung $1/\overline{V}_{m\,n}$ einführen, hat seinen Grund darin, daß dadurch in den herzuleitenden Formeln die Analogie mit den Resultaten in I (l. c.) besser hervortritt.

Da die Gleichung (48) für jedes $l$ besteht, so folgt aus dieser:

$$\frac{1}{\overline{V}_{m-1,\,n+1}} - \sigma\,\frac{1}{\overline{V}_{m,\,n+1}} = \frac{1}{\overline{V}_{m\,n}}. \tag{53}$$

Die Größen $\overline{V}_{m-1,\,n+1}$, $\overline{V}_{m,\,n+1}$ und $\overline{V}_{m\,n}$ sind also voneinander nicht unabhängig.

Mit Hilfe der Gleichung (10) kann man (52) auch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{\overline{V}_{m\,n}} = \frac{\gamma^{\frac{m+n}{3}}}{N}\int \frac{\varrho_0^{1-\frac{m}{3}}}{(\varrho_0^{1/3}-\sigma\gamma^{1/3})^n}\,\mathrm{d}\,\tau, \tag{54}$$

welche Formel für die numerische Auswertung des Mittelwertes $\overline{V}_{m\,n}$ viel geeigneter ist als (52).

Wenn man also den durch (52) definierten Mittelwert einführt, so wird

$$w_{m\,n}^{(l)} = \frac{w_{0\,0}^{(l)}}{\overline{V}_{m\,n}}, \tag{55}$$

wo nach (23)

$$w_{00}^{(l)} = \frac{1}{N}\int v^l \varrho_0 \, \mathrm{d}\tau$$

ist[1]).

Mit der Beziehung (55) können wir unsere Resultate umformen, und wenn wir auch im Ausdruck von $\varrho$ im Nenner durchweg den Mittelwert (52) einführen, so gelangen wir zu folgenden Formeln:

$$\mu = w_{00}^{(1)}, \tag{56}$$

$$\varrho = \varrho_0 \left\{1 + \frac{3}{2}\frac{1}{\overline{V}_{11}}(v - w_{00}^{(1)}) + \frac{3}{8}\left(\frac{1}{\overline{V}_{22}} - \sigma\frac{1}{\overline{V}_{23}}\right)(v - w_{00}^{(1)})^2 + \cdots\right\}, \tag{57}$$

$$E_S^{(1)} = -N\varepsilon w_{00}^{(1)}, \tag{58}$$

$$E_S^{(2)} = -\frac{3N\varepsilon}{4}\frac{1}{\overline{V}_{11}}[w_{00}^{(2)} - (w_{00}^{(1)})^2], \tag{59}$$

$$E_S^{(3)} = -\frac{N\varepsilon}{8}\left(\frac{1}{\overline{V}_{22}} - \sigma\frac{1}{\overline{V}_{23}}\right)[w_{00}^{(3)} - (w_{00}^{(1)})^3]. \tag{60}$$

Durch Einführen der Mittelwerte im Nenner von $\varrho$ kann man auch die Bedingung fallen lassen, nach welcher $v - \mu$ im ganzen Atom oder Ion gegen $F^2$ klein sein muß. Wenn man diese Bedingung auch am Rande des Atoms und Ions aufrechterhalten will, so bedeutet dies für $v$ eine ziemlich starke Einschränkung, da $F^2$ am Rande sehr klein wird. Durch Einführen der Mittelwerte im Nenner hat man nur mehr vorauszusetzen, daß die Potenzen von $v - \mu$ gegenüber den entsprechenden Mittelwerten in den Nennern klein sind, was natürlich für $v$ eine wesentlich kleinere Einschränkung bedeutet.

Wenn man beachtet, daß $\sigma$ zu $\varkappa_a$ proportional ist, so sieht man leicht ein, daß die Formeln (56), (57), (58), (59) und (60) ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches, also für $\sigma = 0$, in die entsprechenden Endresultate von I (l. c.) übergehen, was natürlich auch zu erwarten ist.

*§ 4. Anwendung der Resultate zur Berechnung induzierter elektrischer Dipolmomente.* Ganz analog wie in I (l. c.) können wir auch hier das von einem äußeren elektrischen Feld in einem Atom oder Ion induzierte elektrische Dipolmoment einfach berechnen. Wir berechnen die in eine beliebige, durch den Kern gehende Richtung $z$ zeigende Komponente des elektrischen Dipolmoments. Das Potential des äußeren elektrischen Feldes

[1]) Den Größen $w_{00}^{l}$ entspricht in I (l. c.) $w_l$.

sei $v$, die Entfernung vom Kern $r$ und der Winkel zwischen $z$ und der Richtung von $r$ sei $\vartheta$. Mit diesen Bezeichnungen folgt für die $z$-Komponente des Dipolmomentes:

$$M_z = -\varepsilon \int \varrho\, r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau. \tag{61}$$

Die $i$-te Näherung des Dipolmomentes ergibt sich folgendermaßen:

$$M_z^{(i)} = -\varepsilon \int \varrho_i\, r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau. \tag{62}$$

Wenn man beachtet, daß

$$\int \frac{\mu \varrho_0\, r \cos\vartheta}{(F+\sigma)F} \mathrm{d}\tau = 0$$

ist, so folgt für die erste Näherung:

$$M_z^{(1)} = -\frac{3\varepsilon}{2} \int \frac{\varrho_0\, v r \cos\vartheta}{(F+\sigma)F} \mathrm{d}\tau. \tag{63}$$

Wenn man für $\varrho_1$ den für numerische Berechnungen geeigneteren Ausdruck benutzt, so erhält man folgendes Resultat:

$$M_z^{(1)} = -\frac{3\varepsilon}{2} \frac{1}{\overline{V}_{11}} \int \varrho_0\, v r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau, \tag{64}$$

welche Formel aus denselben Gründen, welche wir im vorigen Paragraphen ausführlich besprochen haben, voraussichtlich zu besseren Resultaten führt als Formel (63).

*§ 5. Zusammenfassung und Diskussion der Resultate.* In dieser Arbeit entwickelten wir in der mit dem Elektronenaustausch erweiterten Thomas-Fermischen Theorie eine Störungsrechnung. Für die Dichteänderung erster und zweiter Ordnung und für die Störungsenergie erster, zweiter und dritter Ordnung wurden Formeln hergeleitet, die nur solche Größen enthalten, welche aus der Theorie selbst, also ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Größen, berechenbar sind. Dadurch ist es möglich, atomare Konstanten auf rein theoretischem Wege zu bestimmen. Als Anwendung der gefundenen Resultate berechneten wir das von einem äußeren elektrischen Felde in einem Atom oder Ion induzierte elektrische Dipolmoment.

Auf die Anwendung der gefundenen Formeln auf spezielle Probleme möchten wir ein anderes Mal zurückkommen.

Wir möchten hier noch auf eine mögliche Erweiterung der gefundenen Resultate hinweisen. Wir leiteten für $\varrho$ Gleichung (16) her und setzten in dieser statt $V$ das Gesamtpotential des ungestörten Atoms oder Ions $V_0$ und gelangten so zur Gleichung (18), aus welcher wir $\varrho$ bestimmten. In

Gleichung (18) ist die wegen der Dichteänderung auftretende Potentialänderung $V - V_0$ vernachlässigt worden. Da die Potentialänderung $V - V_0$ von der zu bestimmenden Dichteverteilung $\varrho$ abhängt, kann man die exakte Lösung der Gleichung (16) nur durch sukzessive Approximationen erhalten. Jede Potentialänderung verursacht nämlich eine Dichteänderung und diese zieht wieder eine Potentialänderung nach sich. Unsere Störungsrechnung gibt den ersten Schritt der sukzessiven Approximationen. Man könnte natürlich das Verfahren durch sukzessive Berechnung der Änderung des Gesamtpotentials ohne weiteres beliebig oft wiederholen und so die exakte Lösung der Gleichung (16) mit beliebiger Genauigkeit approximieren. Wir möchten hier bemerken, daß wir auch bei der Berechnung der Änderung der potentiellen Energie ein Glied vernachlässigten, welches die infolge der Dichteänderung auftretende Änderung des Gesamtpotentials enthält. Bei den sukzessiven Approximationen wäre dieses Glied ebenfalls zu berücksichtigen. Natürlich gilt das hier Gesagte auch für den ersten Teil dieser Arbeit I (l. c.), den Gleichungen (16) und (18) entsprechen dort die mit (9) und (10) bezeichneten Gleichungen.

Dem Ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay danke ich für die Förderung meiner Arbeit.

*Budapest*, Institut für theoretische Physik der Universität, Okt. 1935.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Institut für Sonnenphysik, Potsdam.)

# Bemerkungen zu den elektrischen Quadrupolmomenten einiger Atomkerne und dem magnetischen Moment des Protons.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam.

(Eingegangen am 7. November 1935.)

**Es werden die bisher bestimmten Quadrupolmomente angegeben und diskutiert. Es gibt Kerne mit verlängerter und solche mit abgeplatteter Ladungsverteilung. Besonders für den Bau der abgeplatteten Kerne wird eine einfache Vorstellung entwickelt. Sie führt zu einem Wert von $\sim 1{,}5$ für das magnetische Moment des in einem Kern gebundenen Protons. Dieser Wert wird auch durch andere Tatsachen gestützt, so daß man annehmen muß, daß das magnetische Moment des freien Protons ($\sim 3$) durch den Einbau des Protons in einen Kern auf etwa 1,5 absinkt. Das Absinken scheint allmählich zu geschehen und bei den leichten Kernen noch nicht vollendet zu sein.**

Die Hyperfeinstrukturterme von Europium und Cassiopeium zeigen Abweichungen von der Landéschen Intervallregel, die nicht durch Störungen durch benachbarte Terme erklärt werden können. Ihre Ursache ist darin zu suchen, daß die elektrische Ladung dieser Kerne nicht kugelsymmetrisch verteilt ist[1]). Die Form der Wechselwirkung eines solchen Kerns mit der Elektronenhülle ist von Casimir angegeben worden[2]). Mit ihrer Hilfe findet man aus den gemessenen Abweichungen der Intervallregel die Unsymmetrie (das elektrische Quadrupolmoment) des betreffenden Kerns[3]). Als Maß für die Unsymmetrie benutzt man den Ausdruck

$$q = \overline{\varrho^2 (3\cos^2\Theta - 1)}_{m_i = i}.$$

Dabei ist $\varrho$ der Abstand eines Volumenelements vom Kernmittelpunkt, $\Theta$ der Winkel zwischen $\varrho$ und der $z$-Achse; gemittelt wird über die Ladungsdichte des Kerns für den Zustand $m_i = i$ ($i$ = Kernspin, $m_i$ = zugehörige magnetische Quantenzahl). Außer Europium und Cassiopeium sind nun noch die Elemente Quecksilber[3]), Wismut, Kupfer und Arsen[4]) untersucht worden.

---

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935; **95**, 265, 1935. — [2]) H. Casimir, Physica **2**, 719, 1935. — [3]) Vgl. H. Schüler u. Th. Schmidt, Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}$Hg-Kerns. ZS. f. Phys., im Erscheinen. — [4]) Über diese Elemente wird in Kürze in der ZS. f. Phys. berichtet werden.

Tabelle 1.

| Kern | $i$ | $\mu$ | $q$ | Kern | $i$ | $\mu$ | $q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{63}_{29}$Cu | $^3/_2$ | 2,4 | $\sim -0{,}3 \cdot 10^{-24}$ | $^{153}_{63}$Eu | $^5/_2$ | — | + 3,2 |
| $^{65}_{29}$Cu | $^3/_2$ | 2,6 | $\sim -0{,}3$ | $^{175}_{71}$Cp | $^7/_2$ | 1,7 | + 6,1 |
| $^{75}_{33}$As | $^3/_2$ | $\sim 0{,}8$ | $\sim +0{,}2$ | $^{201}_{80}$Hg | $^3/_2$ | − 0,6 | + 0,5 |
| $^{151}_{63}$Eu | $^5/_2$ | — | + 1,5 | $^{209}_{83}$Bi | $^9/_2$ | 3,6 | − 0,4 |

Zur Größe von $q$ ist folgendes zu sagen[1]): In dem Ausdruck für $q$ hat der zweite Faktor $\overline{(3\cos^2\Theta - 1)}$ Werte, die zwischen 2 und $-1$ liegen. Wenn man annimmt, daß die Unsymmetrie nur von einem Proton im Kern herrührt, bekommt man aus den gemessenen Werten von $q$ eine untere Grenze für $\overline{\varrho^2}$, d. h. für das mittlere Quadrat des Abstandes des Protons vom Kernmittelpunkt. Da die Protoneneigenfunktion außerhalb des Kerns rasch abfällt, können wir ohne großen Fehler für $\bar{\varrho}$ die Wurzel aus $\overline{\varrho^2}$ setzen. Dann bekommt man beispielsweise für $^{175}_{71}$Cp: $\bar{\varrho} \sim 1{,}7 \cdot 10^{-12}$ cm und für $^{153}_{63}$Eu: $\bar{\varrho} \sim 1{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm. Solche mittleren Abstände vom Kernmittelpunkt sind jedoch zu groß, da der Kernradius unterhalb $10^{-12}$ cm liegt; zumindest bei diesen beiden Kernen müssen wir also annehmen, daß das Quadrupolmoment nicht von einem Proton, sondern von mehreren Teilchen (Protonen oder Neutronen) herrührt.

Das Wichtigste der Tabelle ist die Tatsache, daß sowohl positive wie negative Werte von $q$ vorkommen. Nun folgt aus der oben gegebenen Definition von $q$, daß eine in Richtung der Kernspinachse verlängerte Ladungsverteilung ein negatives $q$ hat. Es gibt also sowohl Kerne mit abgeplatteter wie solche mit verlängerter Ladungsverteilung.

Bei allen angegebenen Kernen außer Hg handelt es sich um solche, die aus einer geraden Anzahl Neutronen und einer ungeraden Anzahl von Protonen bestehen. Nun ist aus den Hyperfeinstrukturuntersuchungen bekannt, daß Kerne, die eine gerade Zahl von Neutronen und Protonen enthalten, kein magnetisches Moment und aller Wahrscheinlichkeit nach auch den Spin 0 haben[2]). Eine gerade Anzahl von Neutronen und Protonen ordnen sich demnach immer in eine Art von abgeschlossenen Schalen an. Man könnte danach vermuten, daß in den Atomkernen mit einer ungeraden Zahl von Protonen alle Protonen bis auf das letzte sich ebenfalls in abgeschlossenen Schalen anordnen und für den Kernspin, das magnetische

[1]) Vgl. H. Casimir, (l. c.). — [2]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929.

Moment und die elektrische Unsymmetrie nur dieses letzte ungerade Proton verantwortlich ist. Schon bei der Diskussion der magnetischen Momente zeigt sich jedoch, daß diese einfache von Landé[1]) herrührende Vorstellung sicher nicht allgemein zutrifft[2]). Man muß vielmehr damit rechnen, daß durch den Einbau eines Protons in einen Atomkern mit gerader Anzahl von Protonen und Neutronen eine Änderung des Zustandes (der Quantenzahlen) dieses Kerns hervorgerufen wird. Spin, magnetisches Kernmoment usw. rühren dann nicht nur von dem ungeraden Proton her.

Die Quadrupolmomente geben einen noch klareren Hinweis. Wenn man annimmt, daß der Kernrest nur ein kugelsymmetrisches Potential erzeugt, in dem sich das ungerade Proton bewegt, gilt ganz allgemein, daß der Faktor $\overline{(3\cos^2\Theta - 1)}$ negativ ist, daß also der Kern abgeplattet sein muß. Anschaulich bedeutet das, daß die Bahn des Protons im wesentlichen in der Ebene senkrecht zur $i$-Achse liegt. Wir schließen daher, daß bei den Kernen mit positivem $q$ diese einfache Vorstellung nicht zutreffen kann. Bei $^{75}_{33}$As, $^{151}_{63}$Eu, $^{153}_{63}$Eu, $^{175}_{71}$Cp rühren also Spin, magnetisches Moment und Quadrupolmoment nicht nur vom ungeraden Proton her. Bei $^{63}_{29}$Cu, $^{65}_{29}$Cu und $^{209}_{83}$Bi dagegen besteht die Möglichkeit, daß alle Teilchen bis auf das ungerade Proton in abgeschlossenen Schalen vereinigt sind.

Bevor wir hierauf näher eingehen, möchten wir noch etwas zu den Kernen mit positivem $q$ bemerken. Sowohl aus der Größe wie aus dem Vorzeichen von $q$ folgt, daß außer dem ungeraden Proton noch weitere Teilchen nicht zu abgeschlossenen Schalen geordnet sind. Das Vorzeichen von $q$ kann man vielleicht folgendermaßen plausibel machen: Bei mehreren Teilchen außerhalb von abgeschlossenen Schalen kann man in grober klassischer Näherung den Kern als Gemisch einer Neutronen- und einer Protonenflüssigkeit ansehen. Infolge der Coulombschen Abstoßung der Protonen untereinander wird die letztere spezifisch leichter sein als die Neutronenflüssigkeit. Bei der Rotation eines solchen Flüssigkeitsgemisches wird eine Anreicherung der Protonen an den Polen stattfinden. Wir hätten dann eine verlängerte Ladungsverteilung (positives $q$).

Wir wenden uns jetzt zu den Kernen $^{63,65}_{29}$Cu und $^{209}_{83}$Bi, bei denen nach dem oben Gesagten die Möglichkeit besteht, daß alle Teilchen bis auf das ungerade Proton sich in abgeschlossenen Schalen befinden. Die aus $q$ erhaltenen unteren Grenzen für $\bar{\varrho}$ ergeben sich bei Cu und Bi zu $\sim 0{,}6$

[1]) A. Landé, Phys. Rev. **44**, 1028, 1933. — [2]) H. Kallmann u. H. Schüler, ZS. f. Phys. **88**, 210, 1934.

$\cdot 10^{-12}$ cm. Dieser Wert liegt durchaus im Bereich der bisher bekannten Kernradien. Es liegt also nahe, bei Cu und Bi die mechanischen und magnetischen Momente und das Quadrupolmoment allein durch das ungerade Proton zu erklären.

Bei Bi mit dem Spin $i = {}^9/_2$ haben wir zwei Möglichkeiten: $i = l + {}^1/_2$ oder $i = l - {}^1/_2$ ($l$ = Bahnimpuls des Protons). Der Kernspin kann sich entweder aus einem Umlauf $l = 4$ und dem Protonenspin ${}^1/_2$ zu ${}^9/_2 = 4 + {}^1/_2$ oder aus einem Umlauf $l = 5$ und dem Protonenspin ${}^1/_2$ zu ${}^9/_2 = 5 - {}^1/_2$ zusammensetzen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann man mit Hilfe des magnetischen Momentes $\mu = 3{,}6$ entscheiden. $\mu$ setzt sich in bekannter Weise aus dem magnetischen Moment $\mu_p$ des Protons und dem vom Umlauf des Protons herrührenden magnetischen Moment zusammen.

Im ersten Fall ($i = l + {}^1/_2$) ist:

$$\mu = \mu_p + l.$$

Im zweiten Fall ($i = l - {}^1/_2$) ist:

$$\mu = l - \frac{\mu_p (2l - 1) + 1}{2l + 1}.$$

Der erste Fall scheidet aus, da hier $l = 4$ ist und man, um das gemessene magnetische Moment $\mu = 3{,}6$ zu erhalten, ein negatives Moment $\mu_p$ des Protons annehmen müßte. Im zweiten Fall erhält man auf dieselbe Weise mit $l = 5$ den Wert $\mu_p \sim 1{,}6$. Für die beiden Cu-Isotope gelten die gleichen Überlegungen. Der Kernspin $i = {}^3/_2$ kann sich nach dem ersten Fall aus $l = 1$ und dem Protonenspin oder nach dem zweiten Fall aus $l = 2$ und dem Protonenspin zusammensetzen. Der erste Fall führt hier zu $\mu_p \sim 1{,}5$, während der zweite Fall zu einem negativen $\mu_p$ führt und damit ausscheidet. Die Annahme, daß im Cu und Bi sich alle Teilchen außer dem ungeraden Proton in abgeschlossenen Schalen befinden, führt also zu einem Wert $\mu_p \sim 1{,}5$.

Eine weitere Prüfung, ob dieser bei Bi und Cu angenommene Kernbau möglich ist, erhält man auf folgende Weise: In dem Ausdruck

$$q = \overline{\varrho^2 (3\cos^2\Theta - 1)}$$

kann man bei Kenntnis der Zusammensetzung von $i$ und $l$ und dem Protonenspin den zweiten Faktor berechnen[1]).

[1]) Das geschieht ganz analog der Berechnung des Faktors $\overline{(3\cos^2 d - 1)}$ für die äußeren Elektronen. Vgl. H. Schüler u. Th. Schmidt, „Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}$Hg-Kerns", ZS. f. Phys., im Erscheinen.

Es ist:

$$\text{für } i = l + {}^1/_2: \quad \overline{(3\cos^2\Theta - 1)} = -\frac{2l}{2l+3},$$

$$\text{für } i = l - {}^1/_2: \quad \overline{(3\cos^2\Theta - 1)} = -\frac{2(l-1)}{2l+1}.$$

$^{209}_{83}$Bi gehört zum Fall $i = l - {}^1/_2$, und zwar wird $\overline{(3\cos^2\Theta - 1)} = -{}^8/_{11}$. Dann erhält man mit Hilfe von $q = -0{,}4 \cdot 10^{-24}$ den Wert $\overline{\varrho^2} = 0{,}55 \cdot 10^{-24}$ und daraus $\bar{\varrho} \sim 0{,}7 \cdot 10^{-12}$ cm. Dieser Wert scheint uns im Hinblick auf die auf anderen Wegen ermittelten Kernradien durchaus plausibel zu sein. Für $^{63,65}_{29}$Cu, das zum Fall $i = l + {}^1/_2$ gehört, ergibt sich $\overline{(3\cos^2\Theta - 1)} = -{}^2/_5$ und daraus $\bar{\varrho} \sim 0{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm. Dieser Wert von $\bar{\varrho}$ ist jedoch ziemlich unsicher, da die experimentelle Bestimmung von $q$, wie in der Tabelle 1 angedeutet, bisher noch nicht genau durchgeführt ist. Jedenfalls spricht auch bei Cu der Wert von $\bar{\varrho}$ nicht gegen den angenommenen einfachen Kernbau.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die gemessenen Werte von Kernspin, magnetischem Moment und Kernunsymmetrie bei Bi und Cu mit der Vorstellung, daß in diesen Kernen sich alle Teilchen bis auf das ungerade Proton in abgeschlossenen Schalen befinden, im Einklang stehen. Man erhält dabei für das magnetische Moment des Protons den Wert $\mu_p \sim 1{,}5$. Infolge der geringen Genauigkeit der magnetischen Kernmomente von Cu und Bi ist dieser Wert zwar ziemlich unsicher, jedenfalls aber kleiner als das magnetische Moment des freien Protons $\mu_p \sim 3$ [1]).

Es fragt sich nun, ob man für diesen Wert $\mu_p \sim 1{,}5$ noch andere Anhaltspunkte findet. Dies scheint uns bei den Elementen mit ungeradem Proton,-die den Kernspin $i = {}^1/_2$ haben, möglich zu sein. Es sind dies $^{27}_{13}$Al, $^{203}_{81}$Tl und $^{205}_{81}$Tl. Die Zusammensetzung von $i = {}^1/_2$ aus Bahn- und Spinimpulsen der Kernteilchen ist an und für sich auf viele Weisen möglich. Die einfachste Annahme aber ist, daß der Spin dieser Kerne einfach der Spin des ungeraden Protons ist. Dann ist ihr magnetisches Moment gleich dem magnetischen Moment $\mu_p$ des Protons. Für $^{203}_{81}$Tl und $^{205}_{81}$Tl ist $\mu = 1{,}5$, während für $^{27}_{13}$Al $\mu = 1{,}9$ ist. Daraus würde für $\mu_p$ der Wert 1,5 bzw. 1,9 folgen. Besonders der Wert aus Tl stimmt gut mit dem oben gefundenen überein.

---

[1]) R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **85**, 4, 1933; I. Estermann u. O. Stern, ebenda **85**, 17, 1933; J. J. Rabi, I. M. B. Kellog u. I. R. Zacharias, Phys. Rev. **46**, 157, 1934.

Es sieht also so aus, als ob $\mu_p$ von dem Wert $\sim 3$ beim freien Proton auf einen Wert $\sim 1{,}5$ absinkt, wenn das Proton in einem Atomkern gebunden ist. Der Wert $\mu_p = 1{,}9$ bei Al deutet vielleicht darauf hin, daß bei den leichteren Atomkernen der Wert von $\mu_p$ noch nicht ganz auf 1,5 abgesunken ist[1]).

Einen Hinweis auf ein solches Absinken geben auch die Kerne $^{2}_{1}\mathrm{H}$, $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ und $^{14}_{7}\mathrm{N}$. Sie enthalten ein ungerades Proton und ein ungerades Neutron. $^{2}_{1}\mathrm{H}$, $^{14}_{7}\mathrm{N}$ und wahrscheinlich auch $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ haben den Kernspin $i = 1$, der vermutlich durch Addition der beiden Spine von Neutron und Proton zustande kommt. Da das Neutron ein negatives magnetisches Moment besitzt[2]), ist das magnetische Moment dieser Kerne gleich der Differenz der absoluten Größen von $\mu_p$ und $\mu_n$.

Die magnetischen Momente sind:

| | $^{2}_{1}\mathrm{H}$ | $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ | $^{14}_{7}\mathrm{N}$ |
|---|---|---|---|
| $\mu =$ | $\sim 0{,}7$ | $0{,}6 \pm 0{,}2$ [3]) | $< 0{,}2$ [4]) |

Da es wohl unwahrscheinlich ist, daß die Abnahme der magnetischen Momente von $^{2}_{1}\mathrm{H}$ und $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ zu $^{14}_{7}\mathrm{N}$ nur durch eine Zunahme von $|\mu_n|$ zu erklären ist, möchten wir annehmen, daß auch eine Abnahme von $\mu_p$ eine Rolle dabei spielt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß

1. die negativen Werte der Quadrupolmomente von Cu und Bi und ihre mechanischen und magnetischen Momente,

2. die mechanischen und magnetischen Momente von Al und Tl und

3. das Verhalten der magnetischen Momente von $^{2}_{1}\mathrm{H}$, $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ und $^{14}_{7}\mathrm{N}$

darauf hinweisen, daß der Wert des magnetischen Momentes des freien Protons $\mu_p \sim 3$ bei der Bindung des Protons in Atomkerne auf einen Wert von $\mu_p \sim 1{,}5$ absinkt. Bei den leichten Kernen scheint $\mu_p$ noch nicht auf seinen Endwert gesunken zu sein. Die Abnahme von $\mu_p$ hängt möglicherweise mit der Anzahl der vorhandenen „freien" (d. h. nicht zu $\alpha$-Teilchen vereinigten) Neutronen zusammen.

---

[1]) Daß sich nach der einfachen Landéschen Vorstellung manche magnetischen Momente besser mit einem Wert $\mu_p = 1{,}5$ als mit dem von Landé angenommenen Wert $\mu_p = 2{,}0$ darstellen lassen, haben schon M. F. Crawford und S. Bateson (Canadian Journal of Research, **10**, 693, 1934) bemerkt und daraus geschlossen, daß die Landésche Theorie unvollständig ist. Es scheint uns, daß man zur Entscheidung, welche Elemente nach dieser einfachen Vorstellung gebaut sind, unbedingt das Vorzeichen ihrer Quadrupolmomente heranziehen muß. — [2]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **88**, 323, 1934. — [3]) Geschätzt aus eigenen Beobachtungen. — [4]) R. F. Bacher, Phys. Rev. **43**, 1001, 1933.

Der Wert von $\mu_p$ für die schweren Atomkerne ist wohl nicht so aufzufassen, daß er für alle Kerne genau gleich groß ist. Die magnetischen Momente der beiden Cu-Isotope ($\mu_{63} = 2{,}4$; $\mu_{65} = 2{,}6$) weisen darauf hin, daß er geringen Schwankungen unterworfen ist. Es ist vielleicht kein Zufall, daß der Wert $\mu_p \sim 1{,}5$ etwa entgegengesetzt gleich dem auf anderem Wege bei schweren Kernen bestimmten magnetischen Moment des Neutrons $\mu_n \sim -1{,}65$[1]) ist.

Zum Schluß möchten wir nochmals betonen, daß die einzelnen Argumente keineswegs zwingende Beweiskraft haben. Die entwickelte Vorstellung bringt jedoch eine ganze Anzahl experimenteller Daten zwanglos in Zusammenhang, so daß ein solcher Versuch uns gerechtfertigt erscheint.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **88**, 323, 1934.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

# Die Rotationskonstanten $B$, $D$ und $Y$ der $^3\Pi$-Terme von TiO, $C_2$, CO, PH, AlH, NH.

Von **A. Budó** in Budapest.

(Eingegangen am 12. November 1935.)

An Hand der Triplett-Bandentermformel (abgeleitet in einer vorhergehenden Mitteilung) wurden die „wahren" Rotationskonstanten $B$, $D$ und $Y$ (auch das Vorzeichen!) der $^3\Pi$-Terme von weiteren sechs Molekülen berechnet: s. Zusammenstellung Tabelle 7.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall in einer expliziten Form angegeben und auf Grund derselben wurden die „wahren" Rotationskonstanten $B$ (und $D$), die magnetischen Kopplungskonstanten $A$ bzw. $Y = A/B$ für die zwei $^3\Pi$-Terme des $N_2$-Moleküls berechnet. Die vorliegende Arbeit enthält die Bestimmung dieser Konstanten der $^3\Pi$-Terme der Moleküle TiO, $C_2$, CO, PH, AlH, NH.

Der Vollständigkeit halber schreiben wir die Formeln für die Termwerte auch hier auf:

$$\left.\begin{aligned} F_3(J) &= B\left[J(J+1) + [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2}{3}\,\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right], \\ F_2(J) &= B\left[J(J+1) + \frac{4}{3}\,\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right], \\ F_1(J) &= B\left[J(J+1) - [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2}{3}\,\frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}\right] \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

mit $y_1 = A^2Y(Y-4) + \frac{4}{3}$, $y_2 = A^2Y(Y-1) - \frac{4}{9}$; $F_3$, $F_2$, $F_1$ sollen noch mit $D(J+\frac{3}{2})^4$, $D(J+\frac{1}{2})^4$, $D(J-\frac{1}{2})^4$ ergänzt werden. Wir wählen hier die Bezeichnungen $F_3$, $F_2$, $F_1$ statt $F_2$, $F_1$, $F_0$, wo $F_3$, $F_2$, $F_1$ sich auf die Zustände $J = K-1$, $K$, $K+1$ beziehen; diesen entsprechen dann bei $^3\Pi$-Termen $F_2$, $F_1$, $F_0$ bzw. $F_0$, $F_1$, $F_2$, je nachdem der Term normal oder verkehrt ist.

Die „wahren" Werte von $B$ (und $D$) erhält man aus den Serien $\Delta_2 F_m(J) = \frac{1}{3}[\Delta_2 F_1(J) + \Delta_2 F_2(J) + \Delta_2 F_3(J)]$, die von derselben Art wie $\Delta_2 F(J)$

[1]) A. Budó, ZS. f. Phys. **96**, 219, 1935.

Tabelle 1a. TiO, $C^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 0{,}4884$, $D = -6{,}7 \cdot 10^{-7}$, $Y = 180$).

| $J$ | $\Delta_2 F_1(J+1)$ | | $\Delta_2 F_2(J)$ | | $\Delta_2 F_3(J-1)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet |
| 15 | — | 31,85 | 30,34 | 30,25 | — | 28,63 |
| 16 | — | 33,78 | 31,99 | 32,20 | 30,51 | 30,60 |
| 17 | 35,62 | 35,71 | 34,34 | 34,15 | 32,94 | 32,57 |
| 18 | 37,58 | 37,64 | 36,01 | 36,10 | 34,58 | 34,54 |
| 19 | 39,58 | 39,57 | 37,84 | 38,05 | 36,57 | 36,50 |
| 20 | 41,43 | 41,50 | 39,89 | 39,99 | 38,19 | 38,47 |
| 21 | 43,40 | 43,43 | 41,87 | 41,94 | 40,36 | 40,44 |
| 22 | 45,25 | 45,36 | 43,83 | 43,89 | 42,30 | 42,40 |
| 23 | 47,31 | 47,28 | 45,81 | 45,83 | 44,60 | 44,37 |
| 24 | 49,22 | 49,21 | 47,71 | 47,77 | 46,28 | 46,34 |
| 25 | 51,12 | 51,13 | 49,63 | 49,72 | 48,22 | 48,30 |
| 61 | 119,71 | 119,74 | 118,83 | 118,89 | 118,11 | 118,05 |
| 62 | 21,55 | 21,61 | 20,73 | 20,78 | 19,98 | 19,96 |
| 63 | 23,51 | 23,50 | 22,54 | 22,67 | 21,87 | 21,86 |
| 64 | 25,26 | 25,37 | 24,44 | 24,56 | 23,79 | 23,76 |
| 65 | 27,16 | 27,24 | 26,33 | 26,44 | 25,62 | 25,66 |
| 66 | 29,04 | 29,12 | 28,27 | 28,32 | 27,55 | 27,55 |
| 67 | 30,96 | 30,99 | 30,16 | 30,21 | 29,50 | 29,44 |
| 68 | 32,81 | 32,87 | 32,10 | 32,09 | 31,37 | 31,33 |
| 69 | 34,70 | 34,73 | 33,91 | 33,97 | 33,20 | 33,22 |
| 70 | 36,50 | 36,59 | 35,75 | 35,84 | 35,10 | 35,11 |
| 98 | 187,79 | 187,80 | 187,02 | 187,30 | 186,88 | 186,80 |
| 99 | — | 89,59 | 89,04 | 89,09 | 88,61 | 88,60 |
| 100 | 91,25 | 91,38 | 90,93 | 90,89 | 90,44 | 90,40 |
| 101 | 93,20 | 93,17 | — | 92,68 | 92,26 | 92,21 |
| 102 | 94,87 | 94,95 | 94,57 | 94,46 | 94,09 | 93,99 |
| 103 | 96,73 | 96,72 | 96,32 | 96,25 | 95,85 | 95,78 |
| 104 | 98,41 | 98,49 | 98,00 | 98,02 | 97,63 | 97,56 |
| 105 | 200,11 | 200,26 | 99,84 | 99,79 | 99,45 | 99,34 |
| 106 | 02,04 | 02,03 | 201,53 | 201,57 | 201,22 | 201,11 |
| 107 | 03,75 | 03,80 | 03,32 | 03,34 | 02,96 | 02,90 |
| 108 | 05,48 | 05,56 | 05,07 | 05,11 | 04,73 | 04,66 |
| 109 | — | 07,31 | — | 06,87 | 06,46 | 06,44 |

Tabelle 1b. TiO, $X^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 0{,}5340$, $D = -6{,}1 \cdot 10^{-7}$, $Y = 188$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 34,74 | 34,85 | 32,74 | 33,08 | — | 31,30 |
| 16 | 37,04 | 36,97 | 35,36 | 35,21 | — | 33,44 |
| 17 | 39,34 | 39,07 | 37,12 | 37,34 | 35,41 | 35,58 |
| 18 | 41,16 | 41,18 | 39,46 | 39,48 | 37,99 | 37,74 |
| 19 | 43,12 | 43,29 | 41,66 | 41,60 | 39,98 | 39,90 |
| 20 | 45,38 | 45,40 | 43,63 | 43,74 | 41,87 | 42,05 |
| 21 | 47,51 | 47,51 | 45,76 | 45,86 | 43,81 | 44,20 |
| 22 | 49,49 | 49,62 | 48,12 | 48,00 | 46,51 | 46,34 |
| 23 | 51,69 | 51,74 | 50,14 | 50,13 | 48,45 | 48,50 |
| 24 | 53,99 | 53,85 | 52,26 | 52,25 | 50,72 | 50,66 |
| 25 | 55,94 | 55,94 | 54,47 | 54,38 | 52,78 | 52,80 |

Tabelle 1b (Fortsetzung).

| $J$ | $\Delta_2 F_1(J+1)$ | | $\Delta_2 F_2(J)$ | | $\Delta_2 F_3(J-1)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet |
| 61 | 131,06 | 131,18 | 130,39 | 130,21 | 129,21 | 129,26 |
| 62 | 33,13 | 33,26 | 32,24 | 32,30 | 31,27 | 31,36 |
| 63 | 35,23 | 35,31 | 34,40 | 34,38 | 33,41 | 33,45 |
| 64 | 37,43 | 37,38 | 36,43 | 36,45 | 35,49 | 35,54 |
| 65 | 39,34 | 39,44 | 38,52 | 38,53 | 37,54 | 37,63 |
| 66 | 41,38 | 41,50 | 40,59 | 40,60 | 39,57 | 39,72 |
| 67 | 43,41 | 43,56 | 42,68 | 42,67 | 41,71 | 41,80 |
| 68 | 45,55 | 45,61 | 44,68 | 44,74 | 43,81 | 43,88 |
| 69 | 47,58 | 47,67 | 46,77 | 46,80 | 45,87 | 45,96 |
| 70 | 49,61 | 49,72 | 48,91 | 48,87 | 47,98 | 48,03 |
| 98 | 206,31 | 206,32 | 205,85 | 205,72 | 205,12 | 205,15 |
| 99 | 08,33 | 08,30 | 07,68 | 07,71 | 07,09 | 07,15 |
| 100 | 10,12 | 10,28 | 09,69 | 09,71 | 09,25 | 09,15 |
| 101 | 12,22 | 12,26 | 11,77 | 11,69 | 11,13 | 11,15 |
| 102 | 14,35 | 14,24 | 13,73 | 13,68 | 13,11 | 13,14 |
| 103 | 16,16 | 16,20 | 15,75 | 15,66 | 15,09 | 15,11 |
| 104 | 18,14 | 18,18 | 17,80 | 17,63 | 17,10 | 17,10 |
| 105 | 20,10 | 20,14 | 19,60 | 19,60 | 19,11 | 19,08 |
| 106 | 22,08 | 22,10 | 21,63 | 21,57 | 21,04 | 21,05 |
| 107 | 24,05 | 24,08 | 23,50 | 23,54 | 23,05 | 23,03 |
| 108 | 25,95 | 26,03 | 25,61 | 25,51 | 25,01 | 25,01 |
| 109 | — | 27,99 | 27,51 | 27,48 | 26,95 | 26,97 |
| 110 | — | 29,95 | 29,54 | 29,44 | 29,00 | 28,93 |
| 111 | — | 31,90 | 31,46 | 31,40 | 30,90 | 30,89 |

Tabelle 2a. $C_2$, $B^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 1{,}7452$, $D = -6{,}8 \cdot 10^{-6}$, $Y = -9{,}4$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 101,54 | 101,50 | 101,15 | 100,96 | 100,73 | 100,60 |
| 15 | 08,27 | 08,40 | 08,06 | 07,92 | 07,78 | 07,59 |
| 16 | 15,43 | 15,29 | 14,90 | 14,87 | 14,82 | 14,57 |
| 17 | 22,26 | 22,19 | 22,06 | 21,81 | 21,67 | 21,55 |
| 18 | 29,14 | 29,08 | 28,86 | 28,74 | 28,67 | 28,50 |
| 19 | 35,95 | 35,98 | 35,64 | 35,67 | 35,53 | 35,45 |
| 20 | 42,86 | 42,88 | 42,75 | 42,60 | 42,55 | 42,40 |
| 21 | 49,77 | 49,77 | 49,54 | 49,52 | 49,48 | 49,33 |
| 22 | 56,76 | 56,65 | 56,45 | 56,42 | 56,33 | 56,25 |
| 23 | 63,60 | 63,52 | 63,27 | 63,31 | 63,28 | 63,16 |
| 24 | 70,49 | 70,40 | 70,19 | 70,21 | 70,15 | 70,07 |
| 25 | 77,34 | 77,27 | 76,99 | 77,09 | 76,96 | 76,95 |
| 55 | 378,09 | 378,16 | 378,09 | 378,12 | 378,02 | 378,08 |
| 56 | 84,72 | 84,63 | 84,72 | 84,60 | 84,69 | 84,56 |
| 57 | 91,03 | 91,09 | 91,03 | 91,06 | 91,00 | 91,03 |
| 58 | 97,65 | 97,53 | 97,65 | 97,50 | 97,61 | 97,47 |
| 59 | 403,87 | 403,93 | 403,87 | 403,90 | 403,87 | 403,87 |
| 60 | 10,47 | 10,33 | 10,47 | 10,30 | 10,46 | 10,27 |
| 61 | 16,68 | 16,69 | 16,68 | 16,66 | 16,69 | 16,63 |
| 62 | 23,15 | 23,04 | 23,15 | 23,02 | 23,26 | 23,00 |
| 63 | 28,92 | 29,37 | 28,92 | 29,35 | — | 29,33 |
| 64 | 35,80 | 35,68 | 35,80 | 35,66 | 35,84 | 35,64 |

Tabelle 2b. $C_2$, $A\,^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 1{,}6239$, $D = -6{,}4$, $Y = -10{,}4$).

| $J$ | $\Delta_2 F_1(J+1)$ | | $\Delta_2 F_2(J)$ | | $\Delta_2 F_3(J-1)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet |
| 14 | — | 94,52 | 94,07 | 93,93 | 93,59 | 93,50 |
| 15 | 101,06 | 100,96 | 100,56 | 100,40 | 100,24 | 100,03 |
| 16 | 07,42 | 07,34 | 07,19 | 06,88 | 06,56 | 06,53 |
| 17 | 13,72 | 13,76 | 13,36 | 13,33 | 13,05 | 13,03 |
| 18 | 20,06 | 20,18 | 19,68 | 19,79 | 19,75 | 19,51 |
| 19 | 26,56 | 26,58 | 26,25 | 26,23 | 26,20 | 25,98 |
| 20 | 32,90 | 32,99 | 32,87 | 32,68 | 32,49 | 32,44 |
| 21 | 39,36 | 39,39 | 39,25 | 39,11 | 39,09 | 38,89 |
| 22 | 45,71 | 45,79 | 45,49 | 45,53 | 45,43 | 45,34 |
| 23 | 52,17 | 52,19 | 52,04 | 51,96 | 51,93 | 51,78 |
| 24 | 58,49 | 58,58 | 58,34 | 58,35 | 58,13 | 58,18 |
| 25 | 64,96 | 64,96 | 64,91 | 64,77 | 64,72 | 64,60 |
| 55 | 351,78 | 351,78 | 351,78 | 351,75 | 351,77 | 351,70 |
| 56 | 57,69 | 57,80 | 57,69 | 57,76 | 57,65 | 57,73 |
| 57 | 63,82 | 63,79 | 63,82 | 63,76 | 63,80 | 63,72 |
| 58 | 69,66 | 69,78 | 69,66 | 69,74 | 69,66 | 69,71 |
| 59 | 75,80 | 75,74 | 75,80 | 75,71 | 75,77 | 75,67 |
| 60 | 81,65 | 81,68 | 81,65 | 81,64 | 81,62 | 81,61 |
| 61 | 87,72 | 87,61 | 87,72 | 87,57 | 87,68 | 87,53 |
| 62 | 93,51 | 93,51 | 93,51 | 93,48 | — | 93,44 |
| 63 | 99,41 | 99,39 | 99,41 | 99,36 | 99,61 | 99,33 |
| 64 | 405,80 | 405,25 | 405,80 | 405,23 | — | 405,19 |
| 65 | 11,25 | 11,10 | 11,25 | 11,07 | 411,15 | 11,05 |
| 66 | 16,99 | 16,92 | 16,99 | 16,90 | 17,01 | 16,87 |

Tabelle 3. CO, $a\,^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 1{,}6803$, $D = -6{,}1 \cdot 10^{-6}$, $Y = 24{,}7$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 47,07 | 46,89 | 43,40 | 43,26 | 40,90 | 40,11 |
| 7 | 53,22 | 53,27 | 49,83 | 49,97 | 47,53 | 47,23 |
| 8 | 59,67 | 59,69 | 56,50 | 56,70 | 54,27 | 54,31 |
| 9 | 66,20 | 66,14 | 63,23 | 63,43 | 61,39 | 61,30 |
| 10 | 72,36 | 72,60 | 70,18 | 70,16 | 68,12 | 68,30 |
| 11 | 79,39 | 79,11 | 76,83 | 76,90 | 75,30 | 75,25 |
| 12 | 85,73 | 85,64 | 83,57 | 83,64 | 82,39 | 82,15 |
| 13 | 92,05 | 92,16 | 90,19 | 90,35 | 88,97 | 89,04 |
| 14 | 98,64 | 98,71 | 96,80 | 97,07 | 95,89 | 95,88 |
| 15 | 105,24 | 105,27 | 103,85 | 103,78 | 102,63 | 102,70 |
| 16 | 11,79 | 11,84 | 10,42 | 10,49 | 09,53 | 09,50 |
| 17 | 18,42 | 18,42 | 17,33 | 17,18 | 16,35 | 16,29 |
| 18 | 25,04 | 25,02 | 23,78 | 23,87 | 23,15 | 23,06 |
| 19 | 31,54 | 31,59 | 30,43 | 30,54 | 29,86 | 29,80 |
| 20 | 38,19 | 38,20 | 37,23 | 37,23 | 36,72 | 36,54 |
| 41 | 275,66 | 275,68 | 275,41 | 275,42 | 275,39 | 275,20 |
| 42 | 82,11 | 82,13 | 81,98 | 81,88 | 81,65 | 81,67 |
| 43 | 88,19 | 88,57 | 88,33 | 88,33 | 88,28 | 88,13 |
| 44 | — | 95,00 | — | 94,77 | 94,68 | 94,58 |
| 45 | 301,53 | 301,42 | 301,29 | 301,19 | 301,03 | 301,01 |
| 46 | 07,84 | 07,82 | 07,78 | 07,61 | 07,64 | 07,43 |
| 47 | 14,30 | 14,20 | 13,94 | 14,00 | 13,79 | 13,84 |
| 48 | 20,60 | 20,59 | 20,29 | 20,39 | 20,64 | 20,24 |
| 49 | 27,00 | 26,95 | 26,56 | 26,77 | 26,61 | 26,62 |
| 50 | — | 33,30 | 32,86 | 33,13 | 32,98 | 32,98 |
| 51 | 39,78 | 39,63 | — | 39,47 | 39,34 | 39,32 |

Tabelle 4. PH, $^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 8{,}026$, $D = -5{,}7$, $Y = -14{,}4$).

| $J$ | $\Delta_2 F_1(J+1)$ | | $\Delta_2 F_2(J)$ | | $\Delta_2 F_3(J-1)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet |
| 2 | 100,48 | 100,73 | 78,64 | 78,42 | 54,19 | 54,44 |
| 3 | 29,68 | 29,93 | 110,15 | 110,04 | 90,27 | 90,30 |
| 4 | 59,44 | 59,35 | 42,13 | 41,80 | 125,51 | 125,61 |
| 5 | 88,75 | 88,98 | 73,90 | 73,60 | 60,12 | 60,29 |
| 6 | 218,83 | 218,76 | 205,56 | 205,33 | 94,15 | 94,32 |
| 7 | 48,62 | 48,63 | 37,27 | 36,95 | 227,57 | 227,75 |
| 8 | 78,55 | 78,56 | 68,66 | 68,38 | 60,43 | 60,61 |
| 9 | 308,36 | 308,46 | 99,90 | 99,58 | 92,74 | 92,94 |
| 10 | 38,15 | 38,26 | 330,65 | 330,51 | 324,56 | 324,77 |
| 11 | 68,01 | 67,91 | 61,07 | 61,12 | 56,05 | 56,10 |
| 12 | 97,56 | 97,49 | 90,25 | 91,50 | 87,29 | 87,10 |
| 13 | 426,94 | 426,62 | — | 421,33 | 417,27 | 417,43 |

Tabelle 5. AlH, $^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 6{,}708$, $D = -3{,}99 \cdot 10^{-4}$, $Y = 6{,}0$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 148,58 | 148,51 | — | 145,28 | — | 146,57 |
| 6 | 74,63 | 74,58 | 172,34 | 72,45 | 172,91 | 73,06 |
| 7 | 200,81 | 200,68 | 99,22 | 99,17 | 99,49 | 99,47 |
| 8 | 26,86 | 26,73 | 225,65 | 225,60 | 225,77 | 225,74 |
| 9 | 52,78 | 52,65 | 51,84 | 51,78 | 51,97 | 51,83 |
| 10 | 78,51 | 78,43 | 77,78 | 77,75 | 77,78 | 77,86 |
| 11 | 304,08 | 304,03 | 303,52 | 303,48 | 303,43 | 303,45 |
| 12 | 29,49 | 29,40 | 28,93 | 28,97 | 28,87 | 28,94 |
| 13 | 54,66 | 54,58 | 54,29 | 54,22 | 54,29 | 54,17 |
| 14 | 79,50 | 79,51 | 79,14 | 79,19 | 79,11 | 79,15 |
| 15 | 404,07 | 404,14 | 403,79 | 403,89 | 403,79 | 403,85 |
| 16 | 28,49 | 28,49 | 28,20 | 28,28 | 28,15 | 28,23 |
| 17 | 52,47 | 52,55 | 52,30 | 52,36 | 52,35 | 52,31 |
| 18 | 76,25 | 76,25 | 76,05 | 76,10 | 76,04 | 76,05 |
| 19 | — | 99,61 | — | 99,47 | — | 99,43 |
| 20 | 523,30 | 522,60 | 522,52 | 522,48 | 522,40 | 522,44 |
| 21 | 45,31 | 45,20 | 45,13 | 45,09 | 45,10 | 45,05 |
| 22 | 67,53 | 67,38 | 67,35 | 67,29 | 67,36 | 67,25 |
| 23 | 89,30 | 89,14 | 89,20 | 89,06 | 89,16 | 89,02 |
| 24 | 610,76 | 610,45 | 610,64 | 610,38 | 610,55 | 610,34 |
| 25 | 31,58 | 31,30 | 31,57 | 31,24 | 31,54 | 31,20 |

Tabelle 6. NH, $^3\Pi$, $v = 0$ ($B = 16{,}324$, $D = -1{,}72 \cdot 10^{-3}$, $Y = -2{,}14$).

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 297,0 | 296,75 | 289,7 | 290,00 | 286,9 | 286,90 |
| 5 | 359,9 | 359,79 | 355,4 | 355,28 | 353,2 | 353,02 |
| 6 | 422,9 | 422,82 | 419,7 | 419,62 | 418,0 | 417,89 |
| 7 | 485,8 | 485,56 | 483,2 | 483,20 | 481,9 | 481,79 |
| 8 | 548,1 | 547,84 | 546,2 | 546,03 | 545,0 | 544,88 |
| 9 | 609,8 | 609,53 | 608,2 | 608,08 | 607,3 | 607,16 |

bei Singulett-Termen sind. Die in der vorhergehenden Arbeit benutzte Methode zur Bestimmung von $Y$ (eigentlich von $y_1$) aus $F_3(J) - F_1(J)$ kommt aber nur für die $^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Sigma$-Übergänge in Betracht. Im Falle eines $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Überganges können wir $Y$ aus $\Delta_2 F_3(J) - \Delta_2 F_1(J)$ berechnen, jedenfalls

im allgemeinen mit geringerer Genauigkeit. Es möge bemerkt werden, daß der Fehler in der Bestimmung von $y_1$ in beiden Fällen

$$\mathrm{d}\, y_1 \simeq \frac{2}{\delta}[y_1 + 4J(J+1)]\,\mathrm{d}\,\delta$$

ist [wo $\delta = F_3(J) - F_1(J)$ bzw. $\delta = \Delta_2 F_3(J) - \Delta_2 F_1(J)$], woraus folgt, daß man $y_1$ zweckmäßigerweise aus Daten mit niedrigeren $J$-Werten bestimmt.

Aus $y_1$ folgen zwei Werte von $Y$, ein positiver und ein negativer, so daß zu einem $y_1$ zwei verschiedene $y_2$ gehören. Auf Grund der Gleichungen (1) kann man aber $y_2$ leicht aus $F_3(J) + F_1(J) - 2F_2(J) = [F_3(J) - F_2(J)] - [F_2(J) - F_1(J)]$ bestimmen, soweit diese Kombination aus den gemessenen Linien sich entnehmen läßt — andernfalls aus $\Delta_2 F_3(J) + \Delta_2 F_1(J) - 2\Delta_2 F_2(J)$. Es ist im allgemeinen möglich, aus dem so erhaltenen $y_2$ zu entscheiden, welcher $Y$-Wert der richtige sei, mit anderen Worten, ob der Term normal oder verkehrt ist.

Die auf diese Weise berechneten Konstanten, einschließlich die Terme von $N_2$, sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die Tabellen 1 bis 6 geben den Vergleich der beobachteten und berechneten Kombinationsdifferenzen für $v = 0$ von allen untersuchten $^3\Pi$-Termen; anschließend seien einige Bemerkungen hinsichtlich der Bezeichnungen der gebrauchten Arbeiten gemacht.

TiO, $C^3\Pi \to X^3\Pi$[1]). Den Christyschen Bezeichnungen $k - \frac{1}{2}$, $R_a(k)$, $R_b(k)$, $R_c(k)$, $P_a(k)$, $P_b(k)$, $P_c(k)$ entsprechen $J$, $R_2(J)$, $R_1(J)$, $R_3(J)$, $P_2(J)$, $P_1(J)$, $P_3(J)$.

$C_2$, $B^3\Pi \to A^3\Pi$[2]). Zwischen der $j$-Numerierung von Johnson und der hier benutzten ist folgende Zuordnung zu beachten:

$R_1(J) \sim R_3(j = J+1)$, $R_2(J) \sim R_2(j = J+2)$, $R_3(J) \sim R_1(j = J+3)$;
$P_1(J) \sim P_3(j = J)$, $P_2(J) \sim P_2(j = J+1)$, $P_3(J) \sim P_1(j = J+2)$.

CO, $b^3\Sigma \to a^3\Pi$[3]). Die Zweige sind in der Arbeit von Dieke und Mauchly nach $K$ numeriert.

PH, $^3\Pi \to {}^3\Sigma$[4]). Hinsichtlich der Bezeichnungen vgl. Tabelle 10 und Fig. 2 von Pearse.

---

[1]) A. Christy, Phys. Rev. **33**, 701, 1929. — [2]) R. C. Johnson, Phil. Trans. **226**, 157, 1927; J. D. Shea, Phys. Rev. (2) **30**, 825, 1927. Nur Johnsons Messungen wurden benutzt, die drei getrennte $P$-Zweige angeben. — [3]) G. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. **43**, 12, 1933. — [4]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 328, 1930.

Tabelle 7. $^3\Pi$-Terme.

| Molekül | Term | $v$ | $B$ (cm$^{-1}$) | $-D$ (cm$^{-1}$) | $Y$ | $A$ (cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TiO | $X\,^3\Pi_{norm}$ | 0 | 0,5340 | $6,1 \cdot 10^{-7}$ | 188 | 100 |
| | | 1 | 0,5309 | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | 189 | 100 |
| | $C\,^3\Pi_{norm}$ | 0 | 0,4884 | $6,7 \cdot 10^{-7}$ | 180 | 88 |
| | | 1 | 0,4855 | $6,9 \cdot 10^{-7}$ | 181 | 88 |
| $N_2$ | $B\,^3\Pi_{norm}$ | 0 | 1,6285 | $5,8 \cdot 10^{-6}$ | 25,9 | 42,3 |
| | | 1 | 1,6108 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 26,2 | 42,2 |
| | | 2 | 1,5925 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 26,4 | 42,0 |
| | | 3 | 1,5735 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 26,8 | 42,2 |
| | | 4 | 1,5554 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 27,0 | 41,9 |
| | | 5 | 1,5364 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 27,3 | 42,0 |
| | | 6 | 1,5172 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 27,6 | 41,8 |
| | | 12 | 1,4012 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 29,4 | 41,3 |
| | $C\,^3\Pi_{norm}$ | 0 | 1,8154 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 21,5 | 39,0 |
| | | 1 | 1,7932 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 21,5 | 38,5 |
| | | 2 | 1,7682 | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | 21,4 | 37,9 |
| | | 3 | 1,7407 | $7,5 \cdot 10^{-6}$ | 21,1 | 36,8 |
| | | 4 | 1,7012 | $11,0 \cdot 10^{-6}$ | 20,3 | 34,5 |
| CO | $a\,^3\Pi_{norm}$ | 0 | 1,6803 | $6,1 \cdot 10^{-6}$ | 24,7 | 41,5 |
| | | 1 | 1,6627 | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | 25,0 | 41,5 |
| | | 2 | 1,6433 | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | 25,1 | 41,2 |
| | | 3 | 1,6231 | $6,2 \cdot 10^{-6}$ | 25,3 | 41,0 |
| PH | $^3\Pi_{inv}$ | 0 | 8,026 | $5,7 \cdot 10^{-4}$ | −14,4 | −115,6 |
| $C_2$ | $A\,^3\Pi_{inv}$ | 0 | 1,6239 | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | −10,4 | −16,9 |
| | | 1 | 1,6068 | $6,6 \cdot 10^{-6}$ | | |
| | $B\,^3\Pi_{inv}$ | 0 | 1,7452 | $6,8 \cdot 10^{-6}$ | −9,4 | −16,4 |
| | | 1 | 1,7242 | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | | |
| AlH | $^3\Pi_{norm}$ | 0 | 6,708 | $3,99 \cdot 10^{-4}$ | 6,0 | 40,2 |
| NH | $^3\Pi_{inv}$ | 0 | 16,324 | $1,72 \cdot 10^{-3}$ | −2,14 | −35,0 |

AlH, $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Pi$ [1]). Holsts Bezeichnungen $k + \frac{1}{2}$, $^3\Pi_{+1}$, $^3\Pi_0$, $^3\Pi_{-1}$ entsprechen unseren $K$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$, $^3\Pi_3$.

Nachdem $y_1$ bestimmt war (13,3), ergab sich für $y_2$ aus den Messungen 31; aus $Y = 6{,}0$ bzw. $Y = -2{,}0$ (berechnet aus $y_1$) folgen für $y_2$ 29,6 bzw. 5,6. Man schließt deshalb, daß dieser $^3\Pi$-Zustand normal sei.

NH, $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ [2]). Wegen der unvollständigen Analyse dieser Banden benutzten wir nur die Daten der drei starken $R$- und $P$-Zweige der $0 \rightarrow 0$-Bande. Es zeigt sich, daß in der Tabelle 2 der genannten Arbeit den Wellen-

[1]) W. Holst, ZS. f. Phys. **86**, 338, 1933. — [2]) H. Batsch, Ann. d. Phys **18**, 81, 1933.

zahlen der zu demselben $K$ gehörenden $R$- bzw. $P$-Zweige von oben nach unten $J = K + 1$, $K$, $K - 1$ bzw. $J = K - 1$, $K$, $K + 1$ entsprechen.

Hier folgt aus den Kombinationsdifferenzen zunächst $Y = 6{,}14$ bzw. $-2{,}14$, denen $y_2 = 31{,}2$ bzw. $6{,}3$ entspricht. Da aus den Messungen $y_2 \simeq 6{,}8$ ausfällt, können wir schließen, daß dieser Term verkehrt sei.

*Bemerkung.* Die ursprüngliche Hill-Van Vleecksche Gleichung [Gl. (1) der vorhergehenden Mitteilung] ist für den Zustand $J = \Lambda - 1$, insbesondere also für $J = 0$ bei $^3\Pi$-Termen nicht gültig. In diesem Falle ergibt sich aus der Forderung, daß die Störungsmatrix hermitisch sein soll, eine andere Gleichung, deren Betrachtung zeigt, daß die Termwerte für $J = \Lambda - 1$ auch aus Gl. (1) der vorliegenden Arbeit erhalten werden können, woferne man $J = \Lambda$ statt $J = \Lambda - 1$ und $y_2' = \Lambda^2(Y - 3)(Y - 4) - 4/9$ statt $y_2$ setzt. Die Wurzeln sind dann immer reell.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften ausgeführt, das unter Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

# Über die Bogenspektren von Fluor und Kalium.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1935.)

Vom Glimmlicht in einer rohrförmigen Graphitelektrode, in welche Kalium- oder Lithiumfluorid eingebracht worden war, wurden mit einem Rowland-Gitter von 4 m Krümmungsradius Spektren im Bereich 5000 bis 9600 Å aufgenommen. — Insgesamt wurden 85 F I-Linien von 6047 bis 9433 Å vermessen, von denen etwa 40 neue Linien sind, die zum größten Teil mit Kombinationen des früher in F I unbekannten Elektronenübergangs $3p - 3d$ identifiziert wurden. Sämtliche F I-Terme wurden umgerechnet und in einer Tabelle zusammengestellt. — Von K I wurden vier Dublette der Fundamentalserie sowie drei Gruppen der scharfen und diffusen Nebenserien gemessen; sodann wurde ein revidiertes Termsystem berechnet, in dem die vier ersten $^2D$-Terme aufgespalten sind. — In Na I ist eine Aufspaltung von $3d\,^2D$ angedeutet. — Schließlich konnten auch einige infrarote C I-Linien gemessen werden. Es werden einige neue Identifizierungen von K I- und C I-Linien im Sonnenspektrum vorgeschlagen.

*Einleitung.* Das Bogenspektrum von Fluor ist früher hauptsächlich von Dingle[1]) analysiert worden. Vor kurzem konnte ich eine sichere Bestimmung der Grenze des Termsystems ausführen, woran anschließend eine Zusammenstellung des ganzen Termsystems mitgeteilt wurde[2]). Durch Dingles Arbeit waren sämtliche $3s$- und $3p$-Terme mit der Grenze $^3P$ bekannt. Er hatte außerdem die entsprechenden Terme mit der Grenze $^1D$ angegeben, welche Identifizierungen jedoch aus verschiedenen Gründen in Zweifel gezogen werden konnten. Eine erneute Untersuchung von F I schien daher wünschenswert zwecks Überprüfung dieser Identifizierungen und um womöglich die unbekannten Übergänge $3p - 3d$ aufzufinden, von denen vorausberechnet werden konnte, daß sie eine Gruppe zahlreicher Linien im infraroten Bereich von etwa 7600 bis 11000 Å geben sollten. Durch ein Stipendium des Liljewalchschen Fonds und wohlwollendes Entgegenkommen von Seiten des Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin, Herrn Prof. J. Stark, wurde es mir ermöglicht, die notwendigen Spektralaufnahmen unter der sachkundigen Leitung von Herrn Prof. Paschen im Präsidentenlaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auszuführen. Die Vermessung der Platten und die weitere Behandlung des Materials erfolgte im Physikalischen Institut zu Uppsala.

---

[1]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 323, 1926 und **117**, 407, 1928. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **93**, 433, 1935.

*Die Aufnahmen.* Als Lichtquelle diente das Glimmlicht in einer rohrförmigen Kathode in einer Edelgasatmosphäre von einigen Millimetern Druck. Die Anordnung war dieselbe wie sie schon Campbell[1]) bei seiner Untersuchung über die Hyperfeinstruktur der Fluorlinien angewandt hatte. Die Kathode bestand aus einem Graphitrohr von 80 mm Länge und 15 bis 20 mm Durchmesser, das in der Mitte eines großen Glaskolbens aufgehängt war. Die Strahlung trat durch ein eben geschliffenes Quarzfenster aus, das über die Mündung des Kolbenhalses gekittet war. Das Innere des Graphitrohres wurde mit KF oder LiF beschickt, welche Salze durch die Wärmeentwicklung der Entladung allmählich vergasten. Für eine Exponierung von 5 bis 8 Stunden Dauer genügte eine Salzmenge von etwa 1 g. Als Stromquelle diente ein Dreiphasentransformator mit einer Sekundärspannung von einigen Tausend Volt. Die Gleichrichtung des Stromes erfolgte durch drei Quecksilbergleichrichterröhren und die Regulierung mit Hilfe eines Widerstandes im Entladungskreis. Beim Arbeiten mit KF konnte eine Stromstärke von höchstens 0,7 Amp. angewandt werden. Bei stärkerer Belastung trat Bogenentladung auf. Beim Arbeiten mit LiF konnte die Stromstärke bis 2 Amp. erhöht werden, wobei das Graphitrohr hell gelbglühend wurde. Die Erregung von F I zeigte in diesen beiden Fällen einen beachtlichen Unterschied: die Übergänge $3\,s - 3\,p$ waren mit KF bedeutend stärker, während die Übergänge $3\,p - 3\,d$ am stärksten bei LiF zur Geltung kamen (siehe Fig. 1). Die einzelnen Multiplette von $3\,s - 3\,p$ benehmen sich übrigens diesbezüglich etwas verschieden. — Vor jeder Exponierung wurde der Kolben mit einer Vorpumpe evakuiert; diese wurde dann abgeschlossen, in den Kolben Edelgas eingeführt und dieses mit einer Quecksilberdiffusionspumpe in Umlauf versetzt. Das Gas passierte dabei zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen, deren eine mit Absorptionskohle beschickt war; dadurch wurde das Gas unausgesetzt von den bei der Entladung abgegebenen Gasen gereinigt. Während der Exponierung wurde die Entladung visuell in einem kleinen Prismaspektroskop kontrolliert. Anfänglich waren intensive Bandenspektren sowie starke Wasserstoff- und Quecksilberlinien zu beobachten, die jedoch allmählich abnahmen, wobei gleichzeitig die Intensität der Bogenspektren von Fluor und Alkalimetall anstieg. Bei Herabsetzung des Gasdruckes nahm Temperatur und Erregung zu und Linien von K II traten mit beträchtlicher Intensität auf. Mit KF wurde schließlich ein hervorragend reines Spektrum erhalten, in dem nur H, etwas C und Na als Verunreinigungen beobachtet werden konnten. Beim Arbeiten mit LiF traten

[1]) J. S. Campbell, ZS. f. Phys. **84**, 393, 1933.

Verunreinigungen von H, Na, K und Rb sowie Spuren von C, O, Mg und Cs auf.

Als Medium der Entladung diente Helium, und zwar teils rein, teils gemischt mit Neon, um im letzteren Falle die Linien von Neon als Bezugslinien zu erhalten. Argon war für diesen Zweck nicht brauchbar, da es bei der Zirkulation absorbiert wurde. Wenn man anfänglich mit reinem Helium arbeitete, gab sich somit eine Undichtigkeit in der Apparatur durch das

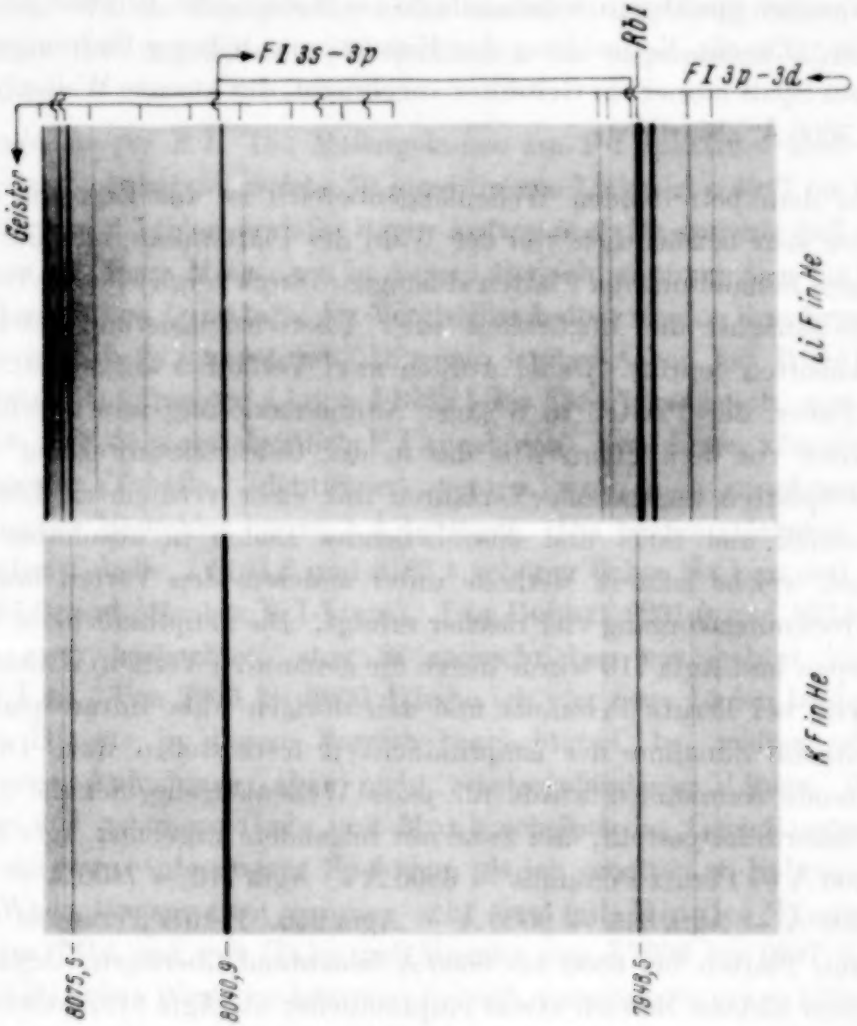



Fig. 1. (Vergrößerung 2 mal.)

Auftreten von Neonlinien zu erkennen, und nicht durch Argonlinien, was man mit Rücksicht auf den höheren Argongehalt der Luft hätte erwarten können.

Die Aufnahmen wurden mit einem Rowland-Gitter ausgeführt, dessen Aufstellung und Eigenschaften von Paschen[1]) beschrieben worden sind.

[1]) F. Paschen, Berl. Ber. 1933, S. 876.

Der Krümmungsradius beträgt 397 cm, die Anzahl der Ritzen je Millimeter ist 568 und das theoretische Auflösungsvermögen in der ersten Ordnung 82500. Bei einem Einfallswinkel von 32° fällt die Gitternormale auf 9300 Å und die Aufstellung ist somit besonders günstig für den infraroten Bereich. Die Dispersion entsprach 4,43 Å/mm bei 9300 Å und 4,30 Å/mm bei 5000 Å. Die Spaltbreite wurde etwas variiert, je nachdem größtes Gewicht auf hohe Intensität oder auf die Schärfe der Linien gelegt wurde. Bei der kleinsten angewandten Spaltbreite wurde nahezu das theoretische Auflösungsvermögen erreicht. Zwecks Vermeidung der Einmengung höherer Ordnungen wurde vor dem Spalt immer ein Gelbfilter angebracht, das kürzere Wellenlängen als etwa 5000 Å absorbierte.

In dem betreffenden Wellenlängenbereich ist das Ergebnis der Aufnahmen sehr beträchtlich von der Wahl des Plattenmaterials und von der richtigen Behandlung der Platten abhängig. Durch vergleichende Aufnahmen wurde zunächst die Möglichkeit einer Übersensibilisierung verschiedener Plattensorten geprüft. Dabei wurden zwei Verfahren angewandt, nämlich teils Baden der Platten in 8%iger Ammoniaklösung und anschließendes Trocknen vor dem Föhn, teils das in der Gebrauchsanweisung der Agfa Infrarotplatten angegebene Verfahren mit einer verdünnten Lösung von Ammoniak und Soda und anschließendes Baden in absolutem Methylalkohol, welche letztere Methode unter anderem den Vorteil besitzt, daß der Trocknungsvorgang viel rascher erfolgt. Die Empfindlichkeit von Agfa Superpan und Agfa 710 wurde durch die genannten Verfahren nicht erhöht, während bei Perutz Peromnia und den übrigen Agfa Infrarotplatten eine wesentliche Zunahme der Empfindlichkeit festzustellen war. Durch vergleichende Aufnahmen wurde für jedes Wellenlängengebiet die günstigste Plattensorte festgestellt, und zwar mit folgendem Ergebnis: Agfa Superpan → 6400 Å ← Perutz Peromnia → 6800 Å ← Agfa 710 → 7400 Å ← Agfa 810 → 8300 Å ← Agfa 855 → 9000 Å ← Agfa 950. Perutz Peromnia war allen anderen Platten bei 6500 bis 6600 Å bedeutend überlegen. Agfa 760 war in einem kleinen Bereich etwas empfindlicher als Agfa 810, welche letztere Sorte jedoch vorgezogen wurde, da sie in einem größeren Bereich gleichmäßigere Empfindlichkeit besitzt.

Die Entwicklung der Platten erfolgte ohne Dunkelkammerbeleuchtung mit Perutz Feinkorn- und Ausgleichsentwickler, der im Vergleich zum gewöhnlichen Metol-Hydrochinonentwickler ein feineres Korn gibt, klarer arbeitet und die störende Schwärzung zurückdrängt, welche sich von überexponierten Linien ausbreitet.

*Die Messungen.* Die Vermessung der Platten erfolgte mit einem am Physikalischen Institut zu Uppsala gebauten Komparator, der mit einer 50 mm langen Schraube von C. E. Johansson, Eskilstuna, ausgerüstet ist. Als Bezugsspektrum diente Ne[1]) sowie die Rowland-Geister[2]) der intensiven Heliumlinien $\lambda$ 5875,618, 6678,149, 7065,188 und 7281,349 und gelegentlich auch die Sauerstofflinien bei 8446 und 7771 Å. Die Wellenlängen wurden durch lineare Interpolation berechnet und danach Korrektionskurven gezeichnet. Wo die Bezugslinien nicht besonders ungünstig liegen, dürfte der Fehler der angegebenen Wellenlängen im allgemeinen kleiner als 0,03 Å sein.

*Ergebnisse für* F I. Die Meßergebnisse am F I-Spektrum sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, welche 79 identifizierte Linien von 6047 bis 9433 Å und außerdem 6 Linien umfaßt, deren Auftreten dafür spricht, daß sie F I angehören. Frühere Messungen in diesem Bereich stammen von Gale und Monk[3]) sowie von Dingle[4]); des Vergleiches halber werden ihre Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 1 angeführt. In seiner letzten Arbeit hat Dingle eine Tabelle von 16 infraroten Linien $\lambda$ 8299,5 bis 7654,7 mitgeteilt, von denen er angibt, daß sie wahrscheinlich F I angehören. Von diesen können 6 mit Fluorlinien in Tabelle 1 identifiziert werden, wenn man annehmen darf, daß Dingles Meßfehler bis zu 1 Å betragen. Die beiden stärksten Linien in Dingles Tabelle, $\lambda$ 8194,6 und 8183,5 gehören sicher Na I an und 7698,9 und 7665,0 sind offenbar K I-Linien. Das Dublett 8231,0 und 8214,6, das Dingle zwar beobachtet, aber Si zugeschrieben hat, gehört hingegen sicher F I an. Von 7800 bis 6000 Å habe ich vier neue Linien beobachtet. Die von Dingle in diesem Bereich beobachteten, bei meinen offenbar intensiveren Aufnahmen aber nicht wiedergefundenen Linien, dürften kaum zu F I gehören. Gale und Monk scheinen im Gebiet unter etwa 6400 Å ein etwas intensiveres Spektrum als ich erhalten zu haben. — Die neuen Wellenlängenwerte stimmen sehr gut mit Dingles Werten von $\lambda$ 7482 bis 7314 und mit Gale und Monks von $\lambda$ 7202 bis 6047 überein, während Dingles Werte im letzteren Bereich ausnahmslos etwas höher sind.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst beabsichtigt, die früher unbekannten 3 *d*-Terme in F I aus dem Elektronenübergang $3\,p - 3\,d$ zu bestimmen. Die Unempfindlichkeit der Platten begrenzte die Beobachtung des F I-Spektrums nach oben bei 9433 Å; von dieser Grenze nach

[1]) W. F. Meggers u. C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 429, 1933 und **13**, 293, 1934. — [2]) Diese Geister treten als gut definierte Linien in einem Abstand von $n\,\lambda/720$ von der Hauptlinie auf. — [3]) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1934. — [4]) H. Dingle, l. c.

Tabelle 1. Wellenlängen zum Bogenspektrum von Fluor.

| $I$ | $\lambda_{\text{Luft}}$ Å | Dingle | Gale und Monk | $\nu_{\text{Vac}}$ cm$^{-1}$ | Kombination [1] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9433,63 | | | 10597,47 | $3p\ ^2D_3 - 3d\ X_6$ | (12332,30) |
| 0 | 9314,40 | | | 10733,12 | $3p\ ^2D_2 - 3d\ X_3$ | (11946,63) |
| 1 | 9178,68 | | | 10891,82 | $3p\ ^2D_3 - 3d\ ^4F_4$ | (12037,95) |
| 3 | 9042,11 | | | 11056,33 | $3p\ ^4D_3 - 3d\ X_6$ | (12332,34) |
| 2 | 9025,49 | | | 11076,69 | $3p\ ^4D_4 - 3d\ ^4D_4$ | (12488,60) |
| 5 | 8912,78 | | | 11216,78 | $3p\ ^4D_2 - 3d\ ^4F_3$ | (12027,35) |
| 4 | 8910,24 | | | 11219,96 | $3p\ ^4D_1 - 3d\ ^4F_2$ | (11940,77) |
| 10 | 8900,92 | | | 11231,71 | $3p\ ^4D_4 - 3d\ ^4F_5$ | (12333,58) |
| 1 | 8849,07 | | | 11297,52 | $3p\ ^4D_2 - 3d\ X_3$ | (11946,61) |
| 2 | 8844,50 | | | 11303,36 | $3p\ ^4D_2 - 3d\ ^4F_2$ | (11940,77) |
| 3 | 8831,22 | | | 11320,36 | $3p\ ^4D_1 - 3d\ X_1$ | (11840,37) |
| 8 | 8807,59 | | | 11350,73 | $3p\ ^4D_3 - 3d\ ^4F_4$ | (12037,94) |
| 0 | 8799,37 | | | 11361,33 | $3p\ ^4D_3 - 3d\ ^4F_3$ | (12027,34) |
| 3 | 8777,75 | | | 11389,32 | $3p\ ^4D_2 - 3d\ X_2$ | (11854,81) |
| 2 | 8737,28 | | | 11442,07 | $3p\ ^4D_3 - 3d\ X_3$ | (11946,60) |
| 2 | 8345,57 | | | 11979,11 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ ^4D_2$ | (12430,00) |
| 3 | 8302,40 | | | 12041,40 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ ^4D_1$ | (12367,71) |
| 6 | 8298,59 | 9,5 | | 12046,93 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ ^4D_3$ | (12464,88) |
| 5 | 8274,62 | 3,6 | | 12081,83 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ ^4D_2$ | (12429,98) |
| 00 | 8262,48 | | | 12099,58 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ X_8$ | (12412,23) |
| 3 | 8232,18 | | | 12144,12 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ ^4D_1$ | (12367,69) |
| 10 | 8230,77 | 1,0 | | 12146,19 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ ^4D_4$ | (12488,61) |
| 7 | 8214,72 | 4,6 | | 12169,93 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ ^4D_3$ | (12464,87) |
| 2 | 8208,63 | | | 12178,96 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ X_7$ | (12332,85) |
| 1 | 8197,74 | | | 12195,13 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ X_5$ | (12213,98) |
| 2 | 8191,24 | | | 12204,81 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ ^4D_2$ | (12429,99) |
| 3 | 8179,34 | | | 12222,57 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ X_8$ | (12412,23) |
| 5 | 8159,52 | 9,9 | | 12252,26 | $3s\ ^2P_1 - 3p\ ^4D_2^*$ | |
| 3 | 8129,27 | 8,2 | | 12297,85 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ X_5$ | (12213,96) |
| 2 | 8126,56 | | | 12301,95 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ X_7$ | (12332,85) |
| 3 | 8077,53 | | | 12376,62 | | |
| 5 | 8075,52 | 6,0 | | 12379,70 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ X_4$ | (12029,41) |
| 10 | 8040,94 | 39,8 | | 12432,94 | $3s\ ^2P_2 - 3p\ ^4D_3^*$ | |
| 0 | 8018,10 | | | 12468,36 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ ^4F_2$ | (11940,75) |
| 1 | 8007,77 | | | 12484,44 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ ^4F_3$ | (12027,37) |
| 3 | 7956,31 | | | 12565,19 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ X_3$ | (11946,62) |
| 1 | 7954,08 | | | 12568,71 | $3p\ ^4P_1 - 3d\ X_1$ | (11840,40) |
| 3 | 7948,52 | | | 12577,50 | $3s\ ^2P_2 - 3p\ ^4D_2^*$ | |
| 4 | 7936,32 | | | 12596,84 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ ^4F_4$ | (12037,96) |
| 2 | 7930,94 | | | 12605,38 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ X_4$ | (12029,42) |
| 5 | 7898,59 | | | 12657,01 | $3p\ ^4P_2 - 3d\ X_2$ | (11854,80) |
| 3 | 7879,19 | | | 12688,17 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ X_3$ | (11946,63) |
| 2 | 7822,61 | | | 12779,95 | $3p\ ^4P_3 - 3d\ X_2$ | (11854,85) |
| 18 | 7800,22 | 0,6 | 0,5 | 12816,63 | $3s\ ^2P_1 - 3p\ ^2D_2$ | |
| 19 | 7754,70 | 4,9 | 4,8 | 12891,86 | $3s\ ^2P_2 - 3p\ ^2D_3$ | |
| 15 | 7607,17 | 7,2 | | 13141,88 | $3s\ ^2P_2 - 3p\ ^2D_2$ | |

[1]) Nach den Kombinationen $3p - 3d$ ist der entsprechende Wert vom $3d$-Term angegeben. — *) Nebst sämtlichen Übergängen $3p - 3d$ sind die mit Stern angegebenen Kombinationen jetzt zum erstenmal identifiziert worden.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| $I$ | $\lambda_{Luft}$ Å | Dingle | Gale und Monk | $\nu_{Vac}$ cm$^{-1}$ | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 7573,41 | 3,5 | 3,32 | 13200,46 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^4P_2$ |
| 14 | 7552,24 | 2,2 | 2,20 | 13237,47 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4P_3$ |
| 9 | 7514,93 | 5,0 | | 13303,19 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^4P_1$ |
| 8 | 7489,14 | 9,0 | | 13349,00 | $3s\ {}^2P_1 - 3p\ {}^2S_1$ |
| 11 | 7482,72 | 2,76 | 2,95 | 13360,45 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4P_2$ |
| 4 | 7476,54 | | | 13371,49 | $3s\ {}^2P_1 - 3p\ {}^4S_2$* |
| 14 | 7425,64 | 5,65 | 6,2 | 13463,15 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4P_1$ |
| 17 | 7398,68 | 8,68 | 8,96 | 13512,21 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4P_3$ |
| 15 | 7331,95 | 1,96 | 2,25 | 13635,19 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4P_2$ |
| 7 | 7314,31 | 4,34 | (4,52) | 13668,07 | $\overline{3s}\ {}^2D_2 - \overline{3p}\ {}^2F_3$? |
| 3 | 7313,74 | | | 13669,13 | $\overline{3s}\ {}^2D_3 - \overline{3p}\ {}^2F_3$? |
| 13 | 7311,02 | 1,13 | 1,40 | 13674,22 | $3s\ {}^2P_2 - 3p\ {}^2S_1$ |
| 8 | 7309,03 | 9,13 | (9,28) | 13677,94 | $\overline{3s}\ {}^2D_3 - \overline{3p}\ {}^2F_4$? |
| 5 | 7299,00 | | | 13696,74 | $3s\ {}^2P_2 - 3p\ {}^4S_2$* |
| 13 | 7202,37 | 2,44 | 2,34 | 13880,50 | $3s\ {}^2P_1 - 3p\ {}^2P_2$ |
| 14 | 7127,88 | 7,989 | (8,36) | 14025,56 | $3s\ {}^2P_1 - 3p\ {}^2P_1$ |
| 15 | 7037,45 | 7,560 | 7,48 | 14205,78 | $3s\ {}^2P_2 - 3p\ {}^2P_2$ |
| 10 | 6966,35 | 6,430 | 6,33 | 14350,77 | $3s\ {}^2P_2 - 3p\ {}^2P_1$ |
| 13 | 6909,82 | 9,884 | 9,79 | 14468,17 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^4D_2$ |
| 15 | 6902,46 | 2,519 | 2,46 | 14483,60 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4D_3$ |
| 12 | 6870,22 | 0,287 | 0,21 | 14551,57 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^4D_1$ |
| 16 | 6856,02 | 6,091 | 6,01 | 14581,71 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4D_4$ |
| 12 | 6834,26 | 4,327 | 4,25 | 14628,14 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4D_2$ |
| 9 | 6795,52 | 5,596 | 5,47 | 14711,52 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4D_1$ |
| 11 | 6773,97 | 4,039 | 3,96 | 14758,32 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4D_3$ |
| 2 | 6766,97 | 3: | 6,98 | 14773,59 | $\overline{3s}\ {}^2D_2 - \overline{3p}\ {}^2D_2$? |
| 3 | 6762,89 | | 2,91 | 14782,51 | $\overline{3s}\ {}^2D_3 - \overline{3p}\ {}^2D_3$? |
| 7 | 6708,27 | 8,284 | (8,36) | 14902,87 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4D_2$ |
| 9 | 6690,47 | 0,535 | 0,48 | 14942,52 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^2D_3$ |
| 7 | 6650,39 | 0,56 | 0,40 | 15032,57 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^2D_2$ |
| 6 | 6580,38 | | 0,36 | 15192,50 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^2D_2$ |
| 8 | 6569,69 | 9,785 | 9,66 | 15217,25 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^2D_3$ |
| 4 | 6463,52 | | | 15467,18 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^2D_2$* |
| 14 | 6413,66 | 3,695 | 3,61 | 15587,42 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^4S_2$ |
| 15 | 6348,50 | 8,540 | 8,46 | 15747,41 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^4S_2$ |
| 16 | 6239,64 | 9,693 | 9,63 | 16022,14 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^4S_2$ |
| 2 | 6210,83 | | 0,85 | 16096,46 | $3s\ {}^4P_1 - 3p\ {}^2P_2$ |
| 3 | 6149,73 | | 9,77 | 16256,39 | $3s\ {}^4P_2 - 3p\ {}^2P_2$ |
| 4 | 6047,53 | | 7,55 | 16531,11 | $3s\ {}^4P_3 - 3p\ {}^2P_2$ |

unten bis 7822 wurden etwa 40 Linien beobachtet, die als Kombinationen von 3 $d$-Termen mit 3 $p\,{}^2D$, 3 $p\,{}^4D$ oder 3 $p\,{}^4P$ identifiziert werden konnten, von denen besonders die Kombinationen mit 3 $p\,{}^4P$ zahlreich sind und intensiv hervortreten. Von den 17 theoretisch möglichen 3 $d$-Termen wurden 16 identifiziert und der 17. dürfte in $\lambda$ 8077 in Kombination mit

*) Siehe Note *) auf S. 450.

$3\,p\,^4P_1$ oder $^4P_2$ auftreten. Die schon in den Übergängen $3\,s - 3\,p$ auftretende Abweichung von der Russell-Saunders-Kopplung wird offenbar bei $3\,p - 3\,d$ so beträchtlich, daß man nur mehr der Auswahlregel für $J$ entscheidende Bedeutung zumessen darf. Mit Ausnahme der Gruppen $3\,d\,^4D$ und $3\,d\,^4F$, welche ziemlich sicher zusammengestellt werden können, habe ich daher einstweilen davon abgesehen, für die $3\,d$-Terme Russell-Saundersche Symbole anzugeben. — Die beiden Liniengruppen $\lambda$ 7314 bis 7309 und $\lambda$ 6766 bis 6762, von denen wenigstens die erste sicher F I angehört, wurden vorschlagsweise mit $\overline{3\,s}\,^2D - \overline{3\,p}\,^2F$ bzw. $\overline{3\,s}\,^2D - \overline{3\,p}\,^2D$ identifiziert. Dadurch erhält man Terme, die hinsichtlich Aufspaltung und Größe in Analogie mit den entsprechenden Termen in Ne II stehen. — Schließlich wurde versucht, in Gale und Monks Linien im Orange und Gelb Übergänge $3\,p - 4\,d$ ausfindig zu machen, wobei sechs mögliche Termwerte mit je zwei Kombinationen gefunden wurden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Versuch zur Identifizierung von $4\,d$-Termen in F I.

| $I$ | $\lambda$*) Å | $\nu$ cm$^{-1}$ | Kombination |
|---|---|---|---|
| 1 | 6356,87 | 15726,7 | $3\,p\,^2D_2 - 6953{,}1$ $(X_4)$ |
| 2 | 6254,68 | 15983,6 | $3\,p\,^2D_3 - 6946{,}2$ $(X_3)$ |
| 1 | 6080,13 | 16442,5 | $3\,p\,^4D_3 - 6946{,}2$ $(X_3)$ |
| 0 | 6049,66 | 16525,3 | $3\,p\,^4D_1 - 6635{,}4$ $(X_1)$ |
| 1 | 6038,04 | 16557,1 | $3\,p\,^4D_4 - 7008{,}2$ $(X_6)$ |
| 2 | 6017,90 | 16612,5 | $3\,p\,^4D_4 - 6952{,}8$ $(X_4)$ |
| 0 | 5967,30 | 16753,4 | $3\,p\,^4D_3 - 6635{,}3$ $(X_1)$ |
| 3 | 5707,23 | 17516,8 | $3\,p\,^4P_2 - 6995{,}0$ $(X_5)$ |
| 2 | 5700,72 | 17536,8 | $3\,p\,^4P_1 - 6872{,}3$ $(X_2)$ |
| 1 | 5671,62 | 17626,8 | $3\,p\,^4P_3 - 7008{,}0$ $(X_6)$ |
| 0 | 5667,48 | 17639,6 | $3\,p\,^4P_3 - 6995{,}2$ $(X_5)$<br>$3\,p\,^4P_2 - 6872{,}2$ $(X_2)$ |

Tabelle 3 enthält eine vollständige Zusammenstellung des Termsystems für F I. Dingles Termwerte für die $3\,s$- und $3\,p$-Terme wurden mit Benutzung der neuen Wellenlängenwerte etwas korrigiert (Korrektion kleiner als 0,3 cm$^{-1}$), was notwendig war, um die gegenseitige Übereinstimmung der Übergänge $3\,p - 3\,d$ der Meßgenauigkeit entsprechen zu lassen. Wie schon oben betont wurde, können den $d$-Termen keine Russell-Saundersche Symbole eindeutig zugeordnet werden; die Hälfte der $3\,d$-Terme und sämtliche $4\,d$-Terme wurden daher der Größe nach geordnet und mit willkürlichen Bezeichnungen versehen. Die Kombinationen sind im allgemeinen auch nicht hinreichend für eine eindeutige Zuerteilung von $J$-Quantenzahlen für

*) Nach der Messung von H. G. Gale u. G. S. Monk, l. c.

diese Terme. Zur näheren Bestimmung der 3 $d$-Terme ist eine Untersuchung ihrer Kombinationen mit 3 $p\,{}^4S$, 3 $p\,{}^2S$, 3 $p\,{}^2P$ und 3 $p\,{}^2D$ erforderlich, die jedoch im Gebiet größerer Wellenlängen liegen als hier effektiv aufgenommen werden konnte.

Tabelle 3. Das Termsystem von F I.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $2p\,{}^2P_1$ | 140149,5 | | | $2p'\,{}^2S_1$ | (−28000) | | |
| $^2P_2$ | 140553,5 | *−404,0* | | | | | |
| Grenze: $2s^2\,2p^4\,{}^3P_2$ (= 0); $^3P_1$ (−342); $^3P_0$ (−491). | | | | | | | |
| $3s\,{}^2P_1$ | 35496,40 | | | $3d\,{}^4D_1$ | 12367,70 | | |
| $^2P_2$ | 35821,64 | *−325,24* | 1,7502 | $^4D_2$ | 12429,99 | *−62,29* | |
| $^4P_1$ | 37712,30 | | | $^4D_3$ | 12464,87 | *−34,88* | |
| $^4P_2$ | 37872,26 | *−159,96* | | $^4D_4$ | 12488,60 | *−23,73* | 2,9642 |
| $^4P_3$ | 38147,00 | *−274,74* | 1,6960 | $^4F_2$ | 11940,77 | | |
| $3p\,{}^2S_1$ | 22147,41 | | 2,2259 | $^4F_3$ | 12027,35 | *−86,58* | |
| $^2P_1$ | 21470,87 | | | $^4F_4$ | 12037,95 | *−10,60* | |
| $^2P_2$ | 21615,89 | *−145,02* | 2,2531 | $^4F_5$ | 12333,58 | *−295,63* | 2,9828 |
| $^2D_2$ | 22679,75 | | | $X_1$ | 11840,38 | | |
| $^2D_3$ | 22929,77 | *−250,02* | 2,1876 | $X_2$ | 11854,82 | | |
| $^4S_2$ | 22124,88 | | 2,2270 | $X_3$ | 11946,62 | | |
| $^4P_1$ | 24409,11 | | | $X_4$ | 12029,41 | | |
| $^4P_2$ | 24511,81 | *−102,70* | | $X_5$ | 12213,97 | | |
| $^4P_3$ | 24634,80 | *−122,99* | 2,1105 | $X_6$ | 12332,34 | | |
| $^4D_1$ | 23160,73 | | | $X_7$ | 12332,85 | | |
| $^4D_2$ | 23244,13 | *− 83,40* | | $X_8$ | 12412,23 | | |
| $^4D_3$ | 23388,67 | *−144,54* | | $4d$ $X_1$ | 6635,3 | | |
| $^4D_4$ | 23565,29 | *−176,62* | 2,1579 | $X_2$ | 6872,3 | | |
| | | | | $X_3$ | 6946,2 | | |
| | | | | $X_4$ | 6952,9 | | |
| | | | | $X_5$ | 6995,1 | | |
| | | | | $X_6$ | 7008,1 | | |
| Grenze: $2s^2\,2p^4\,{}^1D_2$ [−20876][1]). | | | | | | | |
| $\overline{5s}\,{}^2D_2$ | 16626,94 | | | $\overline{3p}\,{}^2D_2$ | 1853,35 | | |
| $^2D_3$ | 16628,00 | −1.06 | 1,7106 | $^2D_3$ | 1845,49 | 7,86 | 2,1976 |
| | | | | $^2F_3$ | 2958,87 | | |
| | | | | $^2F_4$ | 2950,06 | 8,81 | 2,1461 |

*Ergebnisse für* **K I.** Bei den Aufnahmen mit KF wurde gleichzeitig mit F I ein intensives K I-Spektrum mit bemerkenswert scharfen Linien erhalten. Es wurde somit die Fundamentalserie von $3d - 6f$ bis $3d - 9f$ als gut aufgelöste Dublette beobachtet, deren Komponenten keine merkbare Eigenbreite besaßen (siehe Fig. 2). Die Dublette besitzen eine konstante Aufspaltung von etwa 2,33 $cm^{-1}$ (siehe Tabelle 4), von der somit angenommen

[1]) Das System mit der Grenze $^1D$ ist nur durch eine extrem ultraviolette Kombination, $\lambda$ 806 bis 809 mit dem $^3P$-System verbunden. Die Aufspaltung von $\overline{3s}\,{}^2D$ sowie die $\overline{3p}$-Terme sind nicht sicher bewiesen und werden mit Vorbehalt angegeben.

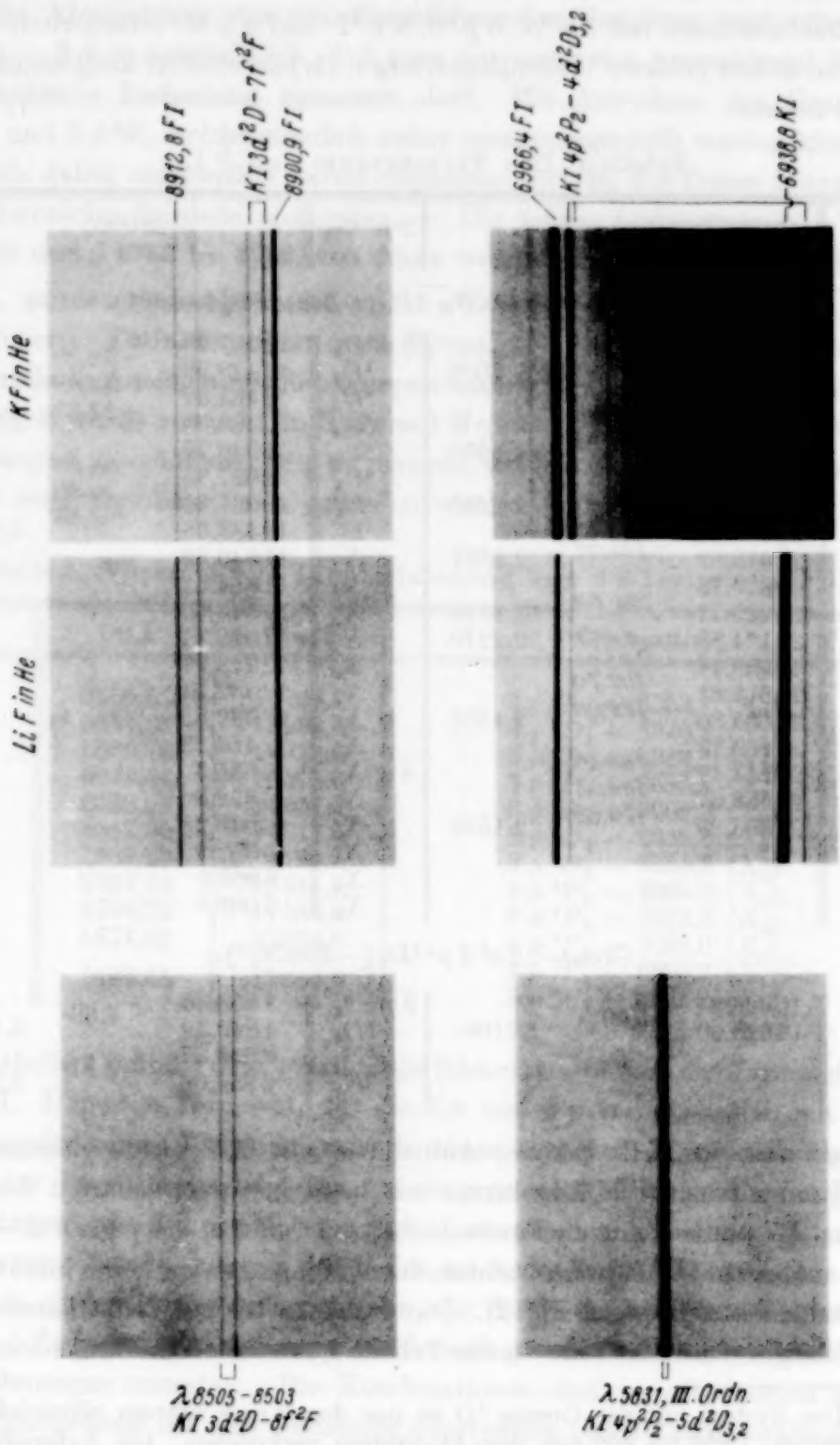



Fig. 2. (Vergrößerung 4 mal).

Tabelle 4. Neue Messungen im Kaliumbogenspektrum, K I.

| Kombination | $\lambda_{\text{Luft}}$ Å (I) | $\nu_{\text{Vac}}$ cm$^{-1}$ | | Fowlers „Report ..." | Meggers |
|---|---|---|---|---|---|
| $3d\,^2D_2 - 6f\,^2F$ | 9597.76 (0) | 10416.24 | 2,35 | 9600.04 | 9597.1 |
| $3d\,^2D_3 - 6f\,^2F$ | 9595.60 (1) | 10418.59 | | | 9591.8 |
| $3d\,^2D_2 - 7f\,^2F$ | 8904.04 (1) | 11227.78 | 2,32 | 8905.44 | |
| $3d\,^2D_3 - 7f\,^2F$ | 8902.20 (2) | 11230.10 | | | |
| $3d\,^2D_2 - 8f\,^2F$ | 8505.19 (0) | 11754.28 | 2,34 | 8504.3 | |
| $3d\,^2D_3 - 8f\,^2F$ | 8503.51 (1) | 11756.62 | | | |
| $3d\,^2D_3 - 9f\,^2F$ | 8250.22 (0) | 12117.56 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3$ | 6964.69 | 14354.19 | 1,05 | | |
| $4p\,^2P_2 - 4d\,^2D_2$ | 6964.18 | 14355.24 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 6s\,^2S_1$ | 6938.76 | 14407.83 | 57,76 | | |
| $4p\,^2P_1 - 4d\,^2D_2$ | 6936.27 | 14413.00 | 57,71 | | |
| $4p\,^2P_1 - 6s\,^2S_1$ | 6911.08 | 14465.54 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 5d\,^2D_3$ | 5831.89 | 17142.36 | 0,50 | | |
| $4p\,^2P_2 - 5d\,^2D_2$ | 5831.72 | 17142.86 | 57,72 | | |
| $4p\,^2P_1 - 5d\,^2D_2$ | 5812.15 | 17200.58 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 7s\,^2S_1$ | 5801.74 | 17231.44 | 57,72 | | |
| $4p\,^2P_1 - 7s\,^2S_1$ | 5782.37 | 17289.16 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 6d\,^2D_3$ | 5359.66 | 18652.73 | 57,91 | | |
| $4p\,^2P_1 - 6d\,^2D_2$ | 5343.07 | 18710.64 | | | |
| $4p\,^2P_2 - 8s\,^2S_1$ | 5339.79 | 18722.13 | 57,72 | | |
| $4p\,^2P_1 - 8s\,^2S_1$ | 5323.38 | 18779.85 | | | |

werden kann, daß sie die Aufspaltung von $3d\,^2D$ darstellt, während $\Delta\nu$ für die $f$-Terme nicht merkbar sein dürfte. Meggers[1]) hat $3d - 5f$ und $3d - 6f$ gemessen, von denen die erste unaufgespalten war und die letztere als Dublett beobachtet wurde, dessen offensichtlich scheinbare Aufspaltung mehr als das Doppelte der wirklichen betrug (siehe Tabelle 4) und vermutlich durch Eigenabsorption verursacht war. Meggers Lichtquelle, ein Lichtbogen in Luft, ist also zur genauen Messung der Fundamentalserie nicht brauchbar. Von den vier Dubletten der Fundamentalserie in Tabelle 4 ist zwar das erste aus Mangel von Bezugslinien in seinem absoluten Werte etwas unsicher, es ergibt sich jedoch, daß sich die $nf$-Terme sehr nahe einer einfachen Rydberg-Formel anschließen (siehe Tabelle 6). Mit sichereren Werten von $3d - 5f$ und $3d - 6f$, die photographisch aufgenommen werden können, muß es möglich werden, die Grenze der Fundamentalserie mit kleinerem Fehler als 0,1 cm$^{-1}$ anzugeben. Schon mit den vorliegenden Messungen ist der Fehler der Grenzbestimmung sicher kleiner als 0,5 cm$^{-1}$.

In K I fallen $nd\,^2D$ und $(n+2)\,s\,^2S$ nahe zusammen und die scharfen und diffusen Nebenserien bestehen daher zusammen aus einer Reihe von

[1]) W. F. Meggers, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 669, 1933.

$pp'$-ähnlichen Gruppen von je vier Linien. Die erste Gruppe liegt oberhalb des hier erreichbaren Wellenlängengebietes; die drei folgenden wurden mit den in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnissen vermessen. Die Kombination $4p\,^2P - 4d\,^2D$ ist außerordentlich schwach und hat früher nicht gemessen werden können. In Fig. 2, wo zwei Aufnahmen dieser Gruppe mit verschiedener Intensität wiedergegeben sind, ist auch der Satellit $^2P_2 - {}^2D_2$ deutlich zu sehen, und die Messung ergibt eine Aufspaltung von $-1{,}10\ \mathrm{cm}^{-1}$ für $4d\,^2D$. Aus Fig. 2 ist auch deutlich zu entnehmen, daß $^2P_1 - {}^2D_2$ entgegen der Intensitätsregel etwas stärker ist als $^2P_2 - {}^2D_3$. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, konnte auch in $4p\,^2P - 5d\,^2D$ der Satellit in der dritten Ordnung beobachtet werden und es ergibt sich eine Aufspaltung von $-0{,}51\ \mathrm{cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis steht völlig in Einklang mit einer interferometrischen Messung von Ferchmin und Frisch[1]), die $\Delta\nu\,(5d\,^2D) = -0{,}52\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\Delta\nu\,(6d\,^2D) = -0{,}24\ \mathrm{cm}^{-1}$ fanden.

Von älteren Messungen zeigen die von Kayser und Runge aus dem Jahre 1890 und die von Schillinger aus dem Jahre 1909 eine überraschend gute Übereinstimmung mit meinen eigenen Ergebnissen, was aus dem Vergleich in Tabelle 5 erhellt. Demgegenüber zeigen Dattas[2]) Messungen aus dem Jahre 1921, die zwecks Erhöhung der Präzision in dem damals vorliegenden Wellenlängenmaterial in der ersten und zweiten Ordnung eines Konkavgitters bei 5,6 bzw. 2,8 Å/mm ausgeführt wurden, unerklärliche Abweichungen bis zu 0,7 Å. Datta hat auf Grund seiner Messungen gewisse Linien im Sonnenspektrum als K I-Linien identifiziert. In Tabelle 5 wird nun ein anderer Vorschlag zur Identifizierung von zwölf Sonnenlinien einschließlich vier älteren Identifizierungen gemacht, für welchen Vorschlag große Wahrscheinlichkeit zu sprechen scheint.

Das Termsystem für K I wurde von Fowler berechnet, wobei er unter anderem Dattas Messungen von Emissionslinien benutzte. Später hat Datta[3]) eine Messung der Prinzipalserie in Absorption von $n = 7$ bis $n = 45$ veröffentlicht und daraus die Grenze $4s\,^2S_1 = 35008{,}48$ statt Fowlers 35005,88 abgeleitet sowie genauere Werte für die $np\,^2P$-Terme mit $n \geqq 7$ gegeben[4]). Mit den jetzt vorliegenden Messungen ergibt sich die

---

[1]) A. Ferchmin u. S. Frisch, ZS. f. Phys. **53**, 326, 1929. — [2]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 69, 1921. — [3]) S. Datta, ebenda **101**, 539, 1922. — [4]) Bacher u. Goudsmit haben Fowlers System ohne Dattas spätere Korrektion übernommen. Zufolge eines Druckfehlers sind außerdem die $J$-Werte der Komponenten von $3d\,^2D$ verwechselt worden und die Aufspaltung von $5p\,^2P$ wurde als 19,69 statt 18,69 angegeben.

Möglichkeit, das Termsystem für K I etwas genauer zu berechnen; die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Bei der Termberechnung wurden für die ersten drei Dublette der Prinzipalserie die von Kayser geschätzten Mittelwerte aus älteren Messungen (siehe Tabelle 5) angewandt. Auch hier zeigt Dattas Messung in einem Falle eine unerklärlich große Abweichung, die sich in einer anomalen Abweichung des Terms $6\,p\,^2P$ von der von Datta abgeleiteten Serienformel ausdrückt[1]). Zum Anschluß von $3\,d\,^2D$ und der $nf\,^2F$-Serie an die übrigen Terme wird die verbotene Kombination $4\,s\,^2S_1 - 3\,d\,^2D_{2,3}$ angewandt, die von Datta sowie von Exner und Haschek mit sehr verschiedenen Ergebnissen gemessen worden ist[2]). Da Exner und Haschek in genauer Übereinstimmung mit der Aufspaltung der Fundamentalserie $\Delta\nu = 2{,}32\ \mathrm{cm^{-1}}$ finden, während Datta $\Delta\nu = 2{,}74\ \mathrm{cm^{-1}}$ erhält, und mit Rücksicht auf die Unsicherheit in Dattas übrigen Messungen an Emissionslinien, habe ich den Wert von Exner und Haschek als zuverläßlicher betrachtet und bei der Termberechnung angewandt. Dieser Wert läßt sich auch am besten mit Meggers'[3]) Messung von $4\,p\,^2P - 3\,d\,^2D$ im Infrarot und mit der Grenzbestimmung der Fundamental- und Prinzipalserien vereinen. Ausgehend von der Fundamentalserie erhält man nun $4\,s\,^2S = 35009{,}1$ in guter Übereinstimmung mit Dattas direkt aus der Prinzipalserie berechnetem Wert 35008,5. Die Differenz enthält ja die Fehler in zwei Grenzbestimmungen und in der Messung von $4\,s\,^2S - 3\,d\,^2D$. — Von den Termen in Tabelle 6 sind $4\,f\,^2F$, $5\,f\,^2F$ und $5\,s\,^2S$ aus sehr langwelligen infraroten Linien nach Paschen[4]) und Meggers[5]) berechnet worden; sie sind im Verhältnis zu den übrigen Termen etwas unsicher. Die Fortsetzung der Serien $ns\,^2S$ und $nd\,^2D$ dürfte man am sichersten durch eine Extrapolation mit Hilfe einer geeigneten Serienformel erhalten, da die Messungen der entsprechenden Linien ziemlich unsicher zu sein scheinen. — Aus Paschens Messung[6]) der sehr langwelligen Übergänge 4 — 5 und 5 — 6 ergibt sich, daß die $^2G$- und $^2H$-Terme als vollständig wasserstoffähnlich betrachtet werden können:

$$[4\,f\,^2F - 5\,g\,^2G]_{\mathrm{ber}} = 2491{,}9\ \mathrm{cm^{-1}},\quad \nu_{\mathrm{beob}} = 2492{,}2\ \mathrm{cm^{-1}};$$

$$[5\,g\,^2G - 6\,h\,^2H]_{\mathrm{ber}} = 1341{,}0\ \mathrm{cm^{-1}},\quad [5\,f\,^2F - 6\,g\,^2G]_{\mathrm{ber}} = 1355{,}2\ \mathrm{cm^{-1}},$$

$$\nu_{\mathrm{beob}} = 1346{,}3\ \mathrm{cm^{-1}}.$$

---

[1]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 539, 1922. — [2]) Siehe Kaysers Handbuch, Bd. VII. — [3]) W. F. Meggers, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 669, 1933 und **14**, 487, 1935. — [4]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908 und **33**, 717, 1910. — [5]) W. F. Meggers, l. c. — [6]) F. Paschen, l. c.

Tabelle 5. Vergleich mit älteren Messungen und mit Sonnenlinien.

| Edlén λ | Kayser u. Runge λ | Schillinger λ | Meggers λ | Datta λ | $\lambda_{Sonne}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7699,01* | 9,0 | | 9,01 | | 7698,977 (5) K |
| 7664,94* | 5,3 | | 4,94 | | 7664,880 (6) Atm. K |
| 6938,76 | 8,55 | 8,64 | 8,98 | 9,50 | 6938,810 (−2) Atm. |
| 6911,08 | 0,95 | 1,00 | 1,30 | 1,80 | 6911,076 (−2 *N*) Atm. |
| 5831,89 | 2,01 | 2,01 | 2,09 | 2,31 | 5831,944 (−2 *N*) |
| 5812,15 | 2,32 | 2,27 | 2,52 | 2,71 | 5812,206 (−3) |
| 5801,74 | 1,79 | 1,76 | 1,96 | 2,16 | 5801,753 (−2 *N*) Atm. — |
| 5782,37 | 2,45 | 2,42 | 2,60 | 2,77 | 5782,372 (−2 *N*) |
| 5359,66 | 9,69 | 9,70 | | 9,521 | 5359,724 (−2) |
| 5343,07 | 3,16 | 3,12 | | 2,974 | 5343,129 (−3) |
| 5339,79 | 9,89 | 9,79 | | 9,670 | |
| 5323,38 | 3,36 | 3,38 | | 3,228 | |
| 4047,22* | 7,21 | 7,20 | | 7,201 | 4047,191 (−1 *d*?) K |
| 4044,16* | 4,14 | 4,16 | | 4,140 | 4044,147 (0) K |
| 3447,38* | 7,35 | 7,38 | | 7,701 | |
| 3446,37* | 6,35 | 6,39 | | 6,722 | |

Tabelle 6. Das Termsystem von K I.

| | *ν* | | *n** | | *ν* | | *n** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $4s\ ^2S_1$ | 35009,08 | | 1,77045 | $3d\ ^2D_2$ | 13472,33 | | |
| $5s\ ^2S_1$ | 13982,3 | | 2,80147 | $^2D_3$ | 13474,66 | *−2,33* | 2,85375 |
| $6s\ ^2S_1$ | 7558,43 | | 3,81030 | $4d\ ^2D_2$ | 7610,97 | | |
| $7s\ ^2S_1$ | 4734,82 | | 4,81418 | $^2D_3$ | 7612,07 | *−1,10* | 3,79685 |
| $8s\ ^2S_1$ | 3244,13 | | 5,81602 | $5d\ ^2D_2$ | 4823,39 | | |
| | | | | $^2D_3$ | 4823,90 | *−0,51* | 4,76953 |
| | | | | $6d\ ^2D_2$ | 3313,33 | | |
| | | | | $^2D_3$ | 3313,57 | *−0,24* | 5,75475 |
| $4p\ ^2P_1$ | 22023,97 | | | | | | |
| $^2P_2$ | 21966,26 | *57,71* | 2,23510 | | | | |
| $5p\ ^2P_1$ | 10307,71 | | | $4f\ ^2F$ | 6881,4 | | 3,9934 |
| $^2P_2$ | 10289,02 | *18,69* | 3,26578 | $5f\ ^2F$ | 4403,5 | | 4,9920 |
| $6p\ ^2P_1$ | 6009,82 | | | $6f\ ^2F$ | 3056,1 | | 5,9923 |
| $^2P_2$ | 6001,33 | *8,49* | 4,27613 | $7f\ ^2F$ | 2244,56 | | 6,9921 |
| | | | | $8f\ ^2F$ | 1718,04 | | 7,9921 |
| | | | | $9f\ ^2F$ | 1357,1 | | 8,9922 |

Wegen Fortsetzung der $np\ ^2P$-Serie siehe S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 539, 1922.

* Nach Kaysers „Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente", Berlin 1926. — Die Wellenlängen von H. Kayser u. C. Runge, R. Schillinger u. W. F. Meggers sind aus Kaysers „Handbuch der Spektroskopie", Bd. VII, erhalten. Die Angaben für das Sonnenspektrum nach „Revision of Rowland's Preliminary Table of Solar Spectrum Wave-Lengths", Washington 1928.

Na I tritt in allen Spektrogrammen als Verunreinigung auf und das infrarote Dublett $3\,p^2P - 3\,d^2D$ lag günstig für eine genaue Messung, bei der sich ergab:

$$\left.\begin{array}{lll} 3\,p^2P_2 - 3\,d^2D_3 & 8194{,}817\,\text{Å} & 12199{,}48\ \text{cm}^{-1} \\ 3\,p^2P_1 - 3\,d^2D_2 & 8183{,}247\,\text{Å} & 12216{,}73\ \text{cm}^{-1} \end{array}\right\} \quad \Delta\nu = 17{,}25\ \text{cm}^{-1}.$$

Da der Fehler in $\Delta\nu$ sicher kleiner ist als 0,03 $cm^{-1}$, ist die Aufspaltung definitiv größer als die von $3\,p^2P$, für die sich aus der genau gemessenen gelben Natriumlinie $3\,s^2S - 3\,p^2P$ der Wert 17,18 $cm^{-1}$ ergibt. Die Differenz spricht für eine Aufspaltung bei $3\,d^2D$ von — 0,07 $cm^{-1}$, was Ferchmin und Frischs[1]) Feststellung, daß $\Delta\nu\,(3\,d^2D) < 0{,}1\ cm^{-1}$ ist, nicht widerspricht.

Da die Kathode aus Graphit besteht, kann man im Spektrum auch Kohlenstofflinien erwarten. Von C II wurde nur das Dublett 6582 — 6578 beobachtet, während C I ziemlich stark entwickelt ist. Alle früher bekannten C I-Linien im Bereich 8335 — 9658 Å wurden beobachtet; die meisten konnten gemessen werden und die Ergebnisse sind in Tabelle 7 mit denen von Fowler und Selwyn[2]) und von Ingram[3]) zusammengestellt. Beim Vergleich mit Meggers und Humphreys' Ne I-Tabelle[4]) fand ich dort diese C I-Linien als schwache und mit einer Ausnahme nicht identifizierte Linien wieder. Die Linie 9405 war als Kombination mit einem Term 8 Y identifiziert worden, dessen Realität jetzt in Zweifel gezogen werden kann. Meggers und Humphreys' Wellenlängen stimmen mit meinen Messungen gut überein (siehe Tabelle 7) und können zur genaueren Fixierung der

Tabelle 7. Das infrarote C I-Spektrum.

| Kombination in C I | Fowler und Selwyn λ | Ingram λ | Edlén λ | Meggers und Humphreys λ | λ Sonne |
|---|---|---|---|---|---|
| $3s\,^3P_2 - 3p\,^3S_1$ | 9661 | 9657,5 | | 9658,5 (3) | 9658,47 (0) ⊙? |
| $3s\,^3P_1 - 3p\,^3S_1$ | 9623 | 9620,4 | | 9620,8 (2) | |
| $3s\,^1P_1 - 3p\,^1D_2$ | 9407 | 9405,3 | 9405,7 | 9405,75 (8) | 9405,78 (– 1 N) Atm. ⊙? |
| $3s\,^3P_2 - 3p\,^3P_1$ | 9111,4 | 9111,0 | 9111,8 | 9111,8 (1) | 9111,93 (0) C? |
| $3s\,^3P_2 - 3p\,^3P_2$ | 9094,5 | 9094,7 | 9094,8 | 9094,9 (3) | 9095,02 (1) C? |
| $3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_0$ | 9088,5 | 9088,4 | 9088,6 | 9088,5 (1) | 9088,48 (0) Fe |
| $3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_1$ | 9078,1 | 9077,8 | | 9078,2 (1) | 9078,34 (– 1) C? |
| $3s\,^3P_0 - 3p\,^3P_1$ | 9061,8 | 9060,6 | 9062,4 | 9062,6 (1) | |
| $3s\,^3P_1 - 3p\,^3P_2$ | | | 9061,4 | 9061,5 (1) | 9061,50 (– 1) C? |
| $3s\,^1P_1 - 3p\,^1S_0$ | 8336,4 | | 8335,17 | | 8335,156 (– 1) ⊙ |

[1]) A. Ferchmin u. S. Frisch, l. c. — [2]) A. Fowler u. E. W. H. Selwyn, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 34, 1928. — [3]) S. B. Ingram, Phys. Rev. **34**, 421, 1929. — [4]) W. F. Meggers u. C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. Res. **10**, 430, 1933.

C I-Terme angewandt werden. Schließlich geben diese zuverläßlichen Messungen eine Möglichkeit, die Identifizierung infraroter C I-Linien im Sonnenspektrum zu bestätigen und zu erweitern, was sich aus dem Vergleich in Tabelle 7 ergibt[1]).

Ich ergreife die Gelegenheit, auch hier meinen Dank für das mir zuerteilte Liljewalchsche Stipendium auszudrücken. Herrn Präsidenten Stark bleibe ich für seine Erlaubnis im Präsidentenlaboratorium arbeiten zu dürfen, zu großem Dank verbunden. Schließlich spreche ich noch Herrn Prof. Paschen meinen verbindlichsten Dank aus, für seine wertvolle Hilfe und sein wohlwollendes Interesse, mit dem er diese Untersuchung förderte.

*Uppsala*, Physikalisches Institut der Universität, im Oktober 1935.

---

[1]) Die Angaben für das Sonnenspektrum nach Revision of Rowlands Preliminary Table of Solar Spectrum Wave-Lengths, Washington 1928.

# Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II.

Von **M. Straumanis** und **A. Ievinš** in Riga.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1935.)

Durch eine neuartige Einführung des Films in die Kamera (Enden bei 90° zum Röntgenstrahl) lassen sich nicht nur die Vorteile der gewöhnlichen Einführungsart mit der von van Arkel vereinigen, sondern man erzielt noch eine Reihe weiterer Vorteile: Unabhängigkeit von Eichsubstanzen, Filmschrumpfung und Kameradurchmesser. Die Methode ist somit eine absolute und nur von der angewandten Wellenlänge abhängig. Liegt so ein Präzisionsfilm vor, so kann man aus ihm allein bei kleinstmöglicher Rechenarbeit alles nötige zur Bestimmung der genauen Glanzwinkel (bis $\pm$ 0,01 mm) erfahren, denn die Interferenzlinien selbst werden als Eichmarken benutzt. Zum Erzielen scharfer Linien müssen dünne, höchstens 0,2 mm dicke Stäbchenpräparate verwandt werden. Obgleich der Durchmesser der benutzten Kamera nur 57,4 mm beträgt, konnten mit ihr Bestimmungen von Gitterkonstanten durchgeführt werden, die den mit den besten bisherigen Präzisionsmethoden erhaltenen mindestens gleichstehen.

1. *Das Wesen einer neuen Methode.* In einer früheren Arbeit wurde ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Glanzwinkeln beschrieben[1]). Obgleich die erreichte Genauigkeit groß war, konnte doch nicht die der besten Präzisionsmethoden erreicht werden. In vorliegender Arbeit soll den Ursachen der Fehlerquellen weiter nachgegangen werden. Es zeigte sich, daß eine der Hauptfehlerquellen in der ungleichmäßigen und andauernden *Filmschrumpfung* liegt. Früher[1]) waren zur Bestimmung des effektiven Durchmessers immer zwei Aufnahmen nötig und es wurde gleichmäßige Schrumpfung beider Filme vorausgesetzt. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung hat sich letzteres als nicht richtig erwiesen, denn es war praktisch nicht möglich zu erreichen, daß zwei gleiche Filme, von demselben Stück geschnitten, bei vollständig derselben Weiterbearbeitung eine und dieselbe Schrumpfung hätten. Auch die Aufnahme und Vermessung zweier Filme erfordert doppelt so viel Zeit wie gewöhnlich. Diese beiden Nachteile ließen sich leicht durch eine neue, unseres Wissens noch nicht beschriebene Einführungsart des Filmes in die Kamera vermeiden. Setzt man nämlich den Film so ein, daß dessen Enden sich bei 90° dem primären Röntgenstrahl gegenüber befinden, während bei der gewöhnlichen Einführung jene mit letzteren einen Winkel von 180° oder 0° (nach A. E. van Arkel[2]) einschließen, so werden damit sehr große Vorteile erreicht: Dadurch, daß man

[1]) M. Straumanis u. O. Mellis, ZS. f. Phys. **94**, 184, 1935. — [2]) A. E. van Arkel, ZS. f. Krist. **67**, 235, 1928.

C I-Terme angewandt werden. Schließlich geben diese zuverläßlichen Messungen eine Möglichkeit, die Identifizierung infraroter C I-Linien im Sonnenspektrum zu bestätigen und zu erweitern, was sich aus dem Vergleich in Tabelle 7 ergibt[1]).

Ich ergreife die Gelegenheit, auch hier meinen Dank für das mir zuerteilte Liljewalchsche Stipendium auszudrücken. Herrn Präsidenten Stark bleibe ich für seine Erlaubnis im Präsidentenlaboratorium arbeiten zu dürfen, zu großem Dank verbunden. Schließlich spreche ich noch Herrn Prof. Paschen meinen verbindlichsten Dank aus, für seine wertvolle Hilfe und sein wohlwollendes Interesse, mit dem er diese Untersuchung förderte.

*Uppsala*, Physikalisches Institut der Universität, im Oktober 1935.

[1]) Die Angaben für das Sonnenspektrum nach Revision of Rowlands Preliminary Table of Solar Spectrum Wave-Lengths, Washington 1928.

# Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II.

Von **M. Straumanis** und **A. Ievinš** in Riga.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1935.)

Durch eine neuartige Einführung des Films in die Kamera (Enden bei 90° zum Röntgenstrahl) lassen sich nicht nur die Vorteile der gewöhnlichen Einführungsart mit der von van Arkel vereinigen, sondern man erzielt noch eine Reihe weiterer Vorteile: Unabhängigkeit von Eichsubstanzen, Filmschrumpfung und Kameradurchmesser. Die Methode ist somit eine absolute und nur von der angewandten Wellenlänge abhängig. Liegt so ein Präzisionsfilm vor, so kann man aus ihm allein bei kleinstmöglicher Rechenarbeit alles nötige zur Bestimmung der genauen Glanzwinkel (bis ± 0,01 mm) erfahren, denn die Interferenzlinien selbst werden als Eichmarken benutzt. Zum Erzielen scharfer Linien müssen dünne, höchstens 0,2 mm dicke Stäbchenpräparate verwandt werden. Obgleich der Durchmesser der benutzten Kamera nur 57,4 mm beträgt, konnten mit ihr Bestimmungen von Gitterkonstanten durchgeführt werden, die den mit den besten bisherigen Präzisionsmethoden erhaltenen mindestens gleichstehen.

1. *Das Wesen einer neuen Methode.* In einer früheren Arbeit wurde ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Glanzwinkeln beschrieben[1]). Obgleich die erreichte Genauigkeit groß war, konnte doch nicht die der besten Präzisionsmethoden erreicht werden. In vorliegender Arbeit soll den Ursachen der Fehlerquellen weiter nachgegangen werden. Es zeigte sich, daß eine der Hauptfehlerquellen in der ungleichmäßigen und andauernden *Filmschrumpfung* liegt. Früher[1]) waren zur Bestimmung des effektiven Durchmessers immer zwei Aufnahmen nötig und es wurde gleichmäßige Schrumpfung beider Filme vorausgesetzt. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung hat sich letzteres als nicht richtig erwiesen, denn es war praktisch nicht möglich zu erreichen, daß zwei gleiche Filme, von demselben Stück geschnitten, bei vollständig derselben Weiterbearbeitung eine und dieselbe Schrumpfung hätten. Auch die Aufnahme und Vermessung zweier Filme erfordert doppelt so viel Zeit wie gewöhnlich. Diese beiden Nachteile ließen sich leicht durch eine neue, unseres Wissens noch nicht beschriebene Einführungsart des Filmes in die Kamera vermeiden. Setzt man nämlich den Film so ein, daß dessen Enden sich bei 90° dem primären Röntgenstrahl gegenüber befinden, während bei der gewöhnlichen Einführung jene mit letzteren einen Winkel von 180° oder 0° (nach A. E. van Arkel[2]) einschließen, so werden damit sehr große Vorteile erreicht: Dadurch, daß man

[1]) M. Straumanis u. O. Mellis, ZS. f. Phys. **94**, 184, 1935. — [2]) A. E. van Arkel, ZS. f. Krist. **67**, 235, 1928.

Fig. 1. $As_2O_3$-Aufnahme. Neue Filmeinführungsart. Präparatdurchmesser 0,16 mm. Die zwei letzten Doppellinien sind bei der Reproduktion verstärkt worden.

die symmetrisch um den Eintritts- und Austrittspunkt des Röntgenstrahles verteilten *Interferenzringe* selbst *als Eichmarken* benutzt, ist es möglich, zu beliebiger Zeit den effektiven Filmdurchmesser durch Vermessung des Filmes allein und zugleich auch die genauen Glanzwinkel zu bestimmen, und zwar ohne Benutzung von Vergleichssubstanzen und bei gänzlicher Unabhängigkeit vom Kameradurchmesser und von der Filmschrumpfung. Bei jedem rotierenden Debye-Präparat verteilen sich nämlich die Interferenzringe symmetrisch zum austretenden (kleine $\vartheta$) und eintretenden Strahl (große $\vartheta$). Durch Vermessung beider Ringsysteme läßt sich die Mitte des Eintritts- und Austrittspunktes des Röntgenstrahles berechnen. Der gemessene Abstand zwischen diesen beiden Punkten auf dem ausgebreiteten Film ist gleich 180°. Damit ist aber der effektive Filmdurchmesser gefunden. Die Methode erreicht ihre höchste Präzision nur dann, wenn die Debye-Ringe scharf sind. Das läßt sich aber seinerseits nur mit dünnen Stäbchenpräparaten erreichen. Wie scharf die Aufnahmen ausfallen, zeigt die Fig. 1 am Beispiel des $As_2O_3$. Der Herstellung der Präparate und deren Einstellung in die Mitte des Filmzylinders wurde deshalb besondere Sorgfalt gewidmet.

Für die Untersuchung wurden Debye-Kameras (Bauart H. Seemann, Freiburg i. Br.) mit einem Durchmesser von 57,4 mm, in manchen Fällen auch solche mit einem Durchmesser von 114,8 mm benutzt.

2. *Herstellung und Zentrierung der Präparate.* Um die Schärfe der Linien zu erhöhen, wurden Präparate mit einem Durchmesser bis höchstens 0,2 mm verwendet, wie schon früher beschrieben, und möglichst gut unter einem

Mikroskop auf dem Objektträger zentriert. Das etwa 0,05 bis 0,08 mm dicke Stäbchen aus Lindemannglas wurde dann in dünner Schicht mit einem nicht trocknenden Leim bedeckt und darauf die zu untersuchende Substanz in der Dicke von etwa 0,03 bis 0,05 mm gleichmäßig aufgetragen. Solche dünne Präparate absorbieren die Röntgenstrahlen fast gar nicht (siehe weiter unten, S. 465).

Die wichtigste Voraussetzung unserer Methode ist, daß das dünne Stäbchenpräparat sich während der Aufnahme *in der Mitte* des Filmzylinders oder möglichst nahe zu dieser Stellung befindet. Die Einstellung in die Mitte des Kameradeckels erfolgt wie gewöhnlich mit den Zentrierschrauben; da aber letztere nicht sehr sicher sind und mit der Zeit nachgeben, wurde das Lager des Objektträgers seitlich verschiebbar und zum Festschrauben eingerichtet (Fig. 2). Um sich zu überzeugen, daß sich das Präparat tatsächlich in der Mitte des Filmzylinders befindet, dreht man diesen Deckel (zusammen mit dem Objektträger) auf der Kamera um seine Achse und beobachtet durch die Blende der Kamera mit Hilfe eines Mikroskops, ob das Präparat seine Stelle verläßt oder nicht. Ist das der Fall, so müssen die drei Schrauben (*c*) gelöst und das Lager (*b*) um das nötige Stück verschoben werden. Dann dreht man den Deckel wieder und verschiebt das Lager so lange, bis das Präparat beim Drehen keine Kreise mehr beschreibt. Jetzt wird das Lager festgeschraubt, und die Kamera ist ein für allemal für genaue Aufnahmen bereitgestellt. Die ganze Operation erfordert nicht mehr als einige Stunden[1]). Bei fehlerhaften Kameras kann es mal vorkommen, daß trotz genauester Einstellung das Präparat sich doch nicht in der Mitte des Filmzylinders befindet. Das ist nämlich dann der Fall, wenn die Achse des Bleizylinders nicht mit der des Kameradeckels und des Präparats zusammenfällt. Durch einfache Messungen läßt sich das leider

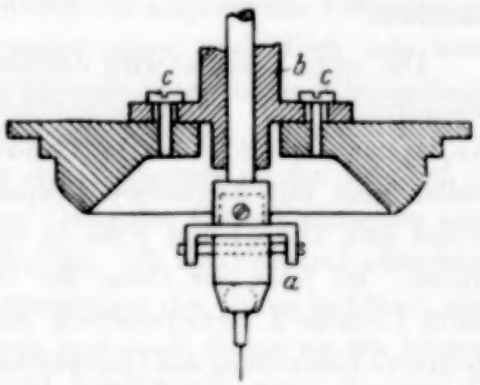



Fig. 2. Deckel der Kamera mit Objektträger nebst Schlittenverschiebung (*a*). Das Lager (*b*) des Objektträgers läßt sich nach Einstellung festschrauben (*c*).

[1]) Es ist selbstverständlich, daß alle Teile zueinander präzisionsmechanisch passen müssen. Solche Kameras, die allen Forderungen der Methode entsprechen, werden vom „Seemann-Laboratorium" Freiburg i. Br. angefertigt. Der ganze Kameradeckel kann auf einer guten Drehbank auch aus einem Stück gedreht werden; in diesem Falle vereinfacht sich die Prüfung der Kamera sehr wesentlich.

nicht feststellen. Es muß deshalb mit einer jeden eingestellten Kamera eine Probeaufnahme gemacht werden. Zu einer solchen Aufnahme eignet sich am besten ein kubisch kristallisierendes Metall in fein verteilter Form, wie z. B. Al, Si, Cu, Ag, W, das in kurzer Zeit (als oben beschriebenes Stäbchenpräparat) scharfe Interferenzlinien liefert und dabei gar nicht rein zu sein braucht. Wenn jetzt die Gitterkonstanten, aus den ersten und letzten Linien der Aufnahme berechnet, keinen Gang zeigen, so sitzt das Präparat in der Mitte des Filmzylinders[1]). Ist das aber nicht der Fall, so ist das auf drei Ursachen zurückzuführen:

1. merkliche Absorption des Präparats,

2. dessen unvollständige Einstellung in die Mitte der Kamera und

3. die Achse des Bleizylinders fällt nicht mit der des Präparates zusammen.

Die erste Ursache wird dadurch ausgeschlossen, daß man zur Prüfung feinkörnige und wenig absorbierende Stoffe, wie Si, Al, $Pb(NO_3)_2$, $As_2O_3$ usw., wählt. Ursache 2 und 3 lassen sich voneinander unterschieden, indem man mit demselben Präparat noch eine zweite Aufnahme macht, wobei sich Deckel und Film in einer neuen Stellung, 180° zur alten, befinden. Ist jetzt der Gang der Gitterkonstanten entgegengesetzt, so ist dafür Ursache 2 verantwortlich zu machen und es muß von neuem eine genauere Einstellung des Objektträgers in die Mitte des Deckels vorgenommen werden. Die Mittelwerte beider Aufnahmen liefern dabei die Gitterkonstante ohne Gang. Zu solchen Probeaufnahmen eignen sich besser Stoffe mit größeren Gitterkonstanten, wie $Pb(NO_3)_2$ und $As_2O_3$, weil dadurch auch kleine nichtachsiale Stellungen des Präparats durch einen verstärkten Gang der Gitterkonstanten viel deutlicher zum Vorschein kommen. Erhält man dagegen auch bei der zweiten Aufnahme denselben Gang der Konstanten, so liegt der Fall 3 vor und die betreffende Kamera ist für unsere Methode nicht zu gebrauchen.

3. *Einige Bemerkungen zur exzentrischen Stellung des Präparats und zur Absorption.* Eine Verschiebung des Präparats um 0,02 bis 0,03 mm aus der Stellung in der Mitte des Filmzylinders ist noch zulässig, wenn man die gefundenen Glanzwinkel zur Berechnung von Gitterkonstanten verwenden will, denn für diesen Zweck kommen ja nur die Glanzwinkel oberhalb 70° in Betracht, wo diese Abweichung sich wenig bemerkbar macht. Ist das

[1]) Da die Gitterkonstanten, aus den ersten Linien berechnet, starken Schwankungen unterworfen sind, weil sich hier der Meßfehler sehr bemerkbar macht, so müssen die Abweichungen vom Mittel etwa gleich sein.

Präparat in Richtung des Strahles um $P$ mm verschoben, so ist die Abweichung $L$ auf dem Film in Millimeter[1]):

$$L = P \cdot \sin 2\vartheta.$$

Am meisten werden dabei die Linien bei $\vartheta = 45^0$ beeinflußt. In der Tabelle 1 findet man einige Zahlen zur Linienabweichung bei großen $\vartheta$.

Tabelle 1. $L$ für eine 57,4 mm-Kamera in Grad umgerechnet.

| $\vartheta$ in Grad | Verschiebung $P$ in mm | Abweichung $L$ in Grad | Verschiebung $P$ in mm | Abweichung $L$ in Grad |
|---|---|---|---|---|
| 70 | 0,03 | 0,04 | 0,02 | 0,025 |
| 80 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,013 |

Eine seitliche Verschiebung von derselben Größenordnung rechts oder links vom Röntgenstrahl wird teilweise durch die angewandte Vermessungsart des Filmes ausgeglichen, wie das weiter unten ersichtlich sein wird; denn man erhält in diesem Falle entweder kleinere oder größere Filmumfänge, was auf die Berechnung der Glanzwinkel ausgleichend wirkt.

Ähnlich der exzentrischen Stellung des Präparats in der Kamera (in der Richtung des Strahles) wirkt auf den Gang der Gitterkonstanten auch die Absorption des zu untersuchenden Stoffes. Ob ein Präparat absorbiert oder nicht, ist meistens durch bloße Betrachtung der Filme sichtbar: sind die ersten Linien (kleine $\vartheta$) viel intensiver und auch dicker als die letzten, so ist das Präparat für den Röntgenstrahl durchlässig; wenn dagegen die ersten Linien ebenso intensiv und scharf sind wie die letzten, so ist eine merkliche Absorption vorhanden. Letztere hängt nicht nur vom spezifischen Gewicht des Stoffes ab, sondern auch von der Feinheit des Pulvers. Selbst Metalle, wie W und Th zeigen in Form sehr feiner Pulver, z. B. durch Reduktion erhalten, fast keine Absorption. Sie erscheint aber sofort, wenn man gröber gekörnte Präparate verwendet. So war die Absorption an Pb- und Au-Feilicht-Präparaten schon merklich, obgleich das Metallpulver leicht durch ein Sieb mit 10000 Maschen pro cm$^2$ ging. Die geringe Absorption stört wenig, wenn man nicht dickere Stäbchenpräparate als 0,2 mm verwendet: nach der Paulischen Formel[2]) ist in diesem Falle die Absorptionskorrektur $\Delta\vartheta$ klein, und liegt vollständig im Bereiche der Messungsfehler, wie das die folgenden Zahlen zeigen:

$$\vartheta = 70^0;\ \Delta\vartheta = 0{,}006^0;\ \vartheta = 80^0;\ \Delta\vartheta = 0{,}0015^0.$$

[1]) A. Hadding, Centralbl. f. Mineral. 1921, S. 631; N. H. Kolkmeijer u. A. L. Th. Moesveld, ZS. f. Krist. **80**, 63, 1931. — [2]) A. Bijl u. N. H. Kolkmeijer, Verslag Akad. Wettenschappen, Amsterdam **27**, 352, 1918; O. Pauli, ZS. f. Krist. **56**, 591, 1921.

Es wurde versucht, noch geringere Substanzmengen auf das Stäbchen aufzutragen, z. B. durch Aufdampfen von $As_2O_3$. Allein solche Präparate lieferten keine wesentlich besseren Filme, nur die Belichtungszeit vergrößerte sich.

*4. Auswertungsbeispiel.* Hat man den Objektträger in die Mitte der Kamera eingestellt und letztere durch Probeaufnahmen geprüft, wie in Abschnitt 2 beschrieben, so lassen sich sehr genaue Aufnahmen ausführen. Liegt ein Film vor, der in solch einer Kamera erhalten worden ist, so bedarf man keiner weiteren Angaben; alles was zur genauen Bestimmung der Glanzwinkel nötig ist, *enthält der Film selbst, es müssen nur die Linien vermessen werden.* Da die Einstellungsart des Filmes ungewohnt ist, so soll hier an Hand einer W-Aufnahme gezeigt werden, wie die Auswertung des Filmes zweckmäßig durchgeführt werden kann.

Die Vermessung der Präzisionsfilme erfolgte auf einer Glasskale, mit dem Nullpunkte in der Mitte und mit Teilungen zu beiden Seiten. Die Skale wurde mit einem Zeiss-Komparator geprüft und man konnte mit ihr bis 0,01 mm ablesen. Die Vermessung erfordert nicht mehr Zeit, als

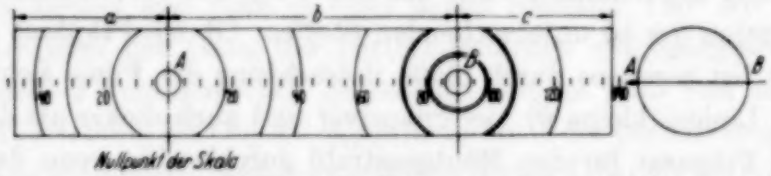



Fig. 3. Vermessungsbereiche des Films. $A$ und $B$ = Austritts- und Eintrittspunkte des Röntgenstrahls.

die gewöhnlicher Debye-Scherrer-Filme. Die Messungsart selbst veranschaulicht die Fig. 3, die Zahlen sind in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2, 3 und 4.

Auswertungsbeispiel. W. Cu-Strahlung, 7 mA, 40 kV, 3 Stunden. Blende 1 mm; Durchm. des Präparats 0,17 mm, des Glasstäbchens 0,08 mm. 57,4 mm-Kamera.

Tabelle 2. Bestimmung des Austrittspunktes $A$ des Strahles auf der Skale.

| Index | 011 $\alpha$ | 002 $\alpha$ | 112 $\beta$ | 112 $\alpha$ | 022 $\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Bereich $b$ auf dem Film . . | 20,07 | 29,10 | 32,60 | 36,67 | 38,51 |
| Bereich $a$ auf dem Film . . | 20,43 | 29,48 | 32,98 | 37,02 | 38,87 |
| Verschiebung mal 2 in mm | 0,36 | 0,38 | 0,38 | 0,35 | 0,36 |

Mittelwert: 0,366; der Austrittspunkt des Strahles ist somit 0,183 mm nach links auf der Skale verschoben.

Tabelle 3. Bestimmung des Filmumfangs oder dessen effektiven Durchmessers.

| Index | $222\,\alpha_1$ | $222\,\alpha_2$ | $123\,\alpha_1$ | $123\,\alpha_2$ | $033\,\beta$ | $004\,\alpha_1$ | $004\,\alpha_2$ | $024\,\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bereich $b$ . . | 57,56 | 57,80 | 65,71 | 66,05 | 69,67 | 76,95 | 77,60 | 79,80 |
| Bereich $c$ . . | 122,93 | 122,67 | 114,75 | 114,43 | 111,42 | 103,50 | 102,90 | 100,65 |
| | 180,49 | 180,47 | 180,46 | 180,48 | 180,49 | 180,45 | 180,50 | 180,45 |
| Verschiebung mal 2 . . | 0,366 | 0,366 | 0,366 | 0,366 | 0,366 | 0,366 | 0,366 | 0,366 |
| Filmumfang in mm . . | 180,856 | 180,836 | 180,826 | 180,846 | 180,856 | 180,816 | 180,866 | 180,816 |

Mittelwert des Filmumfangs = 180,84 mm; 1 mm auf den Film = 1,9907°.

Tabelle 4. Bestimmung der Glanzwinkel und Gitterkonstanten.

| Index | $222\,\alpha_1$ | $222\,\alpha_2$ | $123\,\alpha_1$ | $123\,\alpha_2$ | $033\,\beta$ | $004\,\alpha_1$ | $004\,\alpha_2$ | $024\,\beta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bereich $b$ | 57,56 | 57,80 | 65,71 | 66,05 | 69,67 | 76,95 | 77,60 | 79,80 |
| Verschiebung | 0,183 | 0,183 | 0,183 | 0,183 | 0,183 | 0,183 | 0,183 | 0,183 |
| $\vartheta$ in mm | 57,743 | 57,983 | 65,893 | 66,233 | 69,253 | 77,133 | 77,783 | 79,983 |
| $-\Delta\,\vartheta$ | 0,273 | 0,274 | 0,306 | 0,308 | 0,322 | 0,359 | 0,362 | 0,372 |
| $\vartheta$ in Grad | 57,470 | 57,709 | 65,587 | 65,925 | 68,931 | 76,774 | 77,421 | 79,611 |
| a in Å | 3,1584 | 3,1579 | 3,1587 | 3,1581 | 3,1583 | 3,1586 | 3,1582 | 3,1584 |

Mittelwert: 3,1583 ± 0,0003.

Die gemessenen Interferenzen um den Austrittspunkt $A$, der sich ungefähr auf dem Nullpunkt der Skale befindet, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Daraus läßt sich ersehen, daß dieser Punkt ($A$) sich genau 0,183 mm nach links vom Nullpunkt auf der Skale befindet. Die Interferenzringe des Eintrittspunktes $B$ des Primärstrahles liegen auf der Skale nach rechts vom Punkte $A$. Addiert man jetzt die Abstände von diesem Punkte bis zu den je zwei zusammengehörigen Ringen um den Punkt $B$, so erhält man den Filmumfang oder dessen effektiven Durchmesser. Es ist das in der Tabelle 3 gezeigt worden. Zu den beiden Ablesungen für einen Ring sind noch zweimal 0,183 mm zuzuzählen (Verschiebung des Punktes $A$ nach links vom Nullpunkte der Skale). Aus den Zahlen der Tabelle folgt, daß der Filmumfang gleich 180,84 mm ist, oder 1 mm auf dem trocknen Film $\frac{360}{180{,}84} = 1{,}9907^0$ entspricht. Damit lassen sich auch sofort die genauen Glanzwinkel berechnen, denn $\vartheta$ ist in Grad $= \frac{1{,}9907}{2}\,\vartheta_{mm}$; statt dessen ist es aber viel einfacher, von $\vartheta_{mm}$ eine Korrektur $\Delta\vartheta$ abzuziehen,

da $\Delta\vartheta = \left(1 - \frac{1{,}9907}{2}\right)\vartheta_{mm}$ ist, was man einfach mit dem Rechenschieber erhalten kann. Die so bestimmten und korrigierten Glanzwinkel für die acht letzten Linien beim W sind in der Tabelle 4 zu finden.

Zur Prüfung der Methode wurden die Gitterkonstanten folgender kubischer Stoffe bestimmt: Al, Si, MgO, $As_2O_3$, NaCl, Fe, $Pb(NO_3)_2$, TlCl, W, Au und Pb. Das Material wurde mit Absicht so verschieden gewählt, um den Einfluß einiger Faktoren, wie der Absorption, der Wellenlänge usw. auf die Genauigkeit der Gitterkonstanten festzustellen. Die Resultate sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt.

In der vorletzten (fünften) Spalte ist die gefundene Gitterkonstante für die Abweichung von der Braggschen Beziehung nach der Formel

$$a = a_1\left(1 + \frac{5{,}4 \cdot a^2 \cdot p \cdot 10^{-6}}{n^2 \Sigma h^2}\right)$$

korrigiert worden[1]). Es sind dort: $a_1$ die gefundene Gitterkonstante, $p$ die Dichte des untersuchten Stoffes und $n$ die Ordnung. Hägg und Phragmén halten die Anwendung dieser Brechungskorrektion nicht immer für angebracht, denn ihre exakte Berechnung sei in den meisten Fällen wegen der komplizierten Verhältnisse unmöglich[2]). Die gefundenen Gitterkonstanten stimmen gut mit den in der Literatur genannten überein, nur $As_2O_3$, TlCl und $Pb(NO_3)_2$ zeigen bedeutendere Abweichungen. Warum wir unsere Zahlen für richtiger halten, soll an anderer Stelle erörtert werden.

*5. Der Einfluß verschiedener Stäbchenpräparate auf die Lage der Interferenzen.* Um überzeugt zu sein, daß die hier ergriffenen experimentellen Maßnahmen zur Beseitigung der Linienverschiebung, infolge der Absorption und anderer Umstände, tatsächlich unerläßlich sind, wurde eine systematische Untersuchung des Einflusses dieser Faktoren auf die Größe der Glanzwinkel und den Gang der Gitterkonstanten vorgenommen. Es sind das folgende Umstände, mit denen man es bei der Debye-Scherrer-Methode am meisten zu tun hat: die Dicke des Präparates (Stäbchens oder Mark-Röhrchens), die Exzentrizität des Präparates und dessen abweichende Stellung von der Mitte des Filmzylinders. Die Untersuchung wurde mit W-Pulver und Cu-Strahlung durchgeführt.

In der zweiten Spalte der Tabelle 6 findet man die berechneten Glanzwinkel von Wolfram ($a = 3{,}1584$ Å). Auf die Abweichung vom Braggschen Gesetz ist hier nicht korrigiert worden. In der dritten Spalte

[1]) A. E. Lindh, aus Wien-Harms Handb. d. Experimentalphys. **24** (2), 94, 116; A. E. Owen u. E. L. Yates, Phil. Mag. **15**, 472, 1933. — [2]) G. Hägg u. G. Phragmén, ZS. f. Krist. **86**, 306, 1933.

Tabelle 5. Prüfung des Verfahrens durch Neubestimmung von Gitterkonstanten verschiedener kubischer Stoffe.

| Stoff | Strahlung | Aufnahmetemperatur in °C | $a$ gefunden | $a$ korrigiert | $a$ aus der Literatur | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al (99,9 %) | Cu | 20 | 4,0402 ± 4 | 4,0402 ± 4 | 4,0402 ± 6 | 20° | [1] |
| $As_2O_3$ Schuchardt, pro analysi | Cu | 23 | 11,0496 ± 8 | 11,0497 ± 8 | 11,0457 ± 2 | Zimmertemperatur | [4] |
| „ „ | Cr | 23 | 11,0490 ± 8 | 11,0493 ± 8 | | | |
| Au, sehr rein | Cu | 19 | 4,0698 ± 3 | 4,0701 ± 3 | 4,0699 ± 3 | 18° | [3] |
| Fe, durch Reduktion von reinem $Fe_2O_3$ mit $H_2$ | Fe | 22 | 2,8604 ± 3 | 2,8605 ± 3 | 2,8607 ± 2 | 18° | [3] |
| MgO Kahlbaum, pro analysi | Cu | 20 | 4,2027 ± 3 | 4,2027 ± 3 | 4,203 | Zimmertemperatur | [5] |
| NaCl Kahlbaum, pro analysi | Cu | 18 | 5,6263 ± 3 | 5,6264 ± 3 | 5,6264 | Zimmertemperatur | [6] |
| Pb Kahlbaum, pro analysi | Cu | 18 | 4,9393 ± 3 | 4,9395 ± 3 | 4,9396 ± 2 | 18° | [3] |
| $Pb(NO_3)_2$ sehr rein | Cu | 22,5 | 7,8399 ± 4 | 7,8401 ± 4 | 7,836 | Zimmertemperatur | [7] |
| $Pb(NO_3)_2$ „ „ | Cr | 23,5 | 7,8403 ± 5 | 7,8406 ± 5 | | | |
| Si Merck, (96,5 %) | Cu | 17 | 5,4188 ± 6 | 5,4189 ± 6 | 5,418 ± 3 | Zimmertemperatur | [1] |
| TlCl spektroskopisch rein [9] | Cu | 19 | 3,8330 ± 3 | 3,8331 ± 3 | 3,830 | 18° | [8] |
| W, durch Reduktion von reinem $WO_3$ mit $H_2$ | Cu | 20 | 3,1584 ± 2 | 3,1586 ± 2 | 3,1589 ± 4 | 20° | [2] |
| $WO_3$ „ $H_2$ | Mo | 20 | 3,1584 ± 2 | 3,1586 ± 2 | | | |

[1]) M. C. Neuburger, ZS. f. Krist. **86**, 395, 1933. — [2]) M. C. Neuburger, ZS. f. anorg. Chem. **217**, 154, 1934. — [3]) E. A. Owen u. E. L. Yates, Phil. Mag. **15**, 472, 1933. — [4]) F. Lihl, ZS. f. Krist. **81**, 142, 1932. — [5]) R. W. G. Wyckoff, ebenda **62**, 529, 1926. — [6]) T. Barth u. G. Lunde, ZS. f. phys. Chem. **126**, 417, 1927. — [7]) L. Vegard u. H. Dale, ZS. f. Krist. **67**, 148, 1928. — [8]) K. Moeller, Naturwiss. **21**, 223, 1933. — [9]) Für die spektroskopische Prüfung der Präparate danken wir Herrn Dipl.-Ing. J. Hochberg bestens.

Tabelle 6. Abweichung der Glanzwinkel ($\Delta\vartheta$) vom berechneten Wert ($\vartheta_{ber}$) infolge Absorption, Exzentrizität und nichtaxialer Stellung der Präparate.

In den letzten drei Reihen sind die Gitterkonstanten aus kleinsten und größten gefundenen $\vartheta$ berechnet. Die Durchmesser der Präparate sind in mm angegeben.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Index | $\vartheta_{ber}$ | $\vartheta_{gem}$ Dm. = 0,17 | $\Delta\vartheta$ | $\Delta\vartheta$ Dm. = 0,33 | $\Delta\vartheta$ Dm. = 0,54 | Mark-R $\Delta\vartheta$ Dm. = 0,47 | Mark-R $\Delta\vartheta$ Dm. = 0,75 | Präparat (Spalte 3) exzentrisch um 0,05 mm $\Delta\vartheta$ | Präparat (Spalte 3) exzentrisch um 0,07 mm $\Delta\vartheta$ | Präparat verschoben um 0,5 mm zum Strahl gegen $\Delta\vartheta$ | Präparat verschoben um 0,5 mm zum Strahl in Richtung $\Delta\vartheta$ |
| 0 1 1 $\alpha$ | 20,159 | 20,158 | — 0,001 | + 0,027 | + 0,033 | + 0,256 | + 0,386 | + 0,022 | + 0,071 | + 0,268 | — 0,286 |
| 0 0 2 $\alpha$ | 29,168 | 29,154 | — 0,014 | + 0,042 | + 0,027 | + 0,239 | + 0,301 | + 0,098 | + 0,107 | + 0,347 | — 0,359 |
| 1 1 2 $\beta$ | 32,598 | 32,637 | + 0,039 | + 0,009 | + 0,074 | + 0,232 | + 0,314 | + 0,106 | + 0,100 | + 0,409 | — 0,339 |
| 1 1 2 $\alpha$ | 36,649 | 36,674 | + 0,025 | + 0,051 | + 0,033 | + 0,211 | + 0,276 | + 0,081 | + 0,118 | + 0,419 | — 0,423 |
| 0 2 2 $\beta$ | 38,468 | 38,510 | + 0,042 | + 0,190 | + 0,277 | + 0,267 | + 0,334 | — 0,006 | + 0,035 | + 0,497 | — 0,390 |
| 0 2 2 $\alpha$ | 43,570 | 43,550 | — 0,020 | + 0,141 | + 0,202 | + 0,204 | + 0,276 | + 0,092 | + 0,052 | + 0,594 | — 0,451 |
| 0 1 3 $\alpha_1$ | 50,323 | 50,398 | + 0,075? | + 0,069 | + 0,188 | + 0,231 | + 0,317 | — 0,009 | + 0,076 | + 0,527 | — 0,354 |
| 0 1 3 $\alpha_2$ | 50,494 | 50,517 | + 0,023 | | | + 0,159 | + 0,246 | | | — | — |
| 1 2 3 $\beta$ | 55,380 | 55,424 | + 0,042 | + 0,113 | + 0,150 | + 0,198 | + 0,235 | — 0,005 | + 0,081 | + 0,570 | — 0,393 |
| 2 2 2 $\alpha_1$ | 57,472 | 57,470 | — 0,002 | + 0,128 | + 0,159 | + 0,145 | + 0,231 | + 0,093 | + 0,123 | + 0,608 | — 0,424 |
| 2 2 2 $\alpha_2$ | 57,694 | 57,709 | + 0,015 | + 0,165 | | + 0,123 | + 0,208 | + 0,020 | | + 0,536 | — 0,378 |
| 1 2 3 $\alpha_1$ | 65,600 | 65,587 | + 0,013 | + 0,035 ? | + 0,173 | + 0,074 | + 0,111? | + 0,025 | + 0,068 | + 0,503 | — 0,392 |
| 1 2 3 $\alpha_2$ | 65,913 | 65,925 | + 0,012 | + 0,120 | + 0,208 ? | + 0,079 | + 0,247 | + 0,112 | + 0,094 | + 0,537 | — 0,378 |
| 0 3 3 $\beta$ | 68,927 | 68,931 | + 0,004 | + 0,120 | + 0,144 | + 0,089 | + 0,196 | + 0,082 | + 0,055 | + 0,493 | — 0,372 |
| 0 0 4 $\alpha_1$ | 76,795 | 76,774 | + 0,021 | + 0,029 | + 0,127 | + 0,067 | + 0,158 | — 0,025 | + 0,026 | + 0,275 | — 0,300 |
| 0 0 4 $\alpha_2$ | 77,410 | 77,421 | + 0,011 | + 0,090 | + 0,060 | + 0,078 | + 0,120 | + 0,052 | + 0,088 | + 0,340 | — 0,187 |
| 0 2 4 $\beta$ | 79,610 | 79,611 | + 0,001 | + 0,030 | + 0,075 | + 0,042 | + 0,072 | — 0,004 | + 0,067 | + 0,290 | — 0,204 |
| 0 1 1 $\alpha$ | 3,1584 | 3,1589 | | 3,1543 | 3,1534 | 3,1204 | 3,1015 | 3,1550 | 3,1477 | 3,1185 | 3,2020 |
| 0 0 2 $\alpha$ | 3,1584 | 3,1597 | | 3,1542 | 3,1556 | 3,1363 | 3,1288 | 3,1487 | 3,1478 | 3,1245 | 3,1943 |
| 0 2 4 $\beta$ | 3,1584 | 3,1584 | | 3,1580 | 3,1576 | 3,1579 | 3,1576 | 3,1583 | 3,1576 | 3,1554 | 3,1604 |

sind die nach unserem Verfahren bestimmten und auf Absorption *nicht* korrigierten Glanzwinkel angegeben. Man sieht, daß die Abweichung $\Delta\vartheta$ (Spalte 4) von den berechneten sehr gering ist. Sie wird aber bedeutend größer, wenn man dickere Präparate, bis zu 0,33 mm (Spalte 5) und 0,54 (Spalte 6) im Durchmesser verwendet. Die Linien selbst werden breiter und schwerer vermeßbar. Die ersten Linien sind dabei aufgespalten, was darauf hinweist, daß die Abbildung der Interferenz auf dem Film sich aus zwei Teilen zusammensetzt, die von jeder Seite des Präparates stammen. Damit ist auch bewiesen, daß dünne Stäbchenpräparate für die Strahlen durchsichtig sind und keine Abweichung durch Absorption zeigen. Die Aufspaltung der Linien bei dickeren Stäbchenpräparaten hört bei etwa $\vartheta = 40^0$ auf, und jetzt reflektiert nur die eine Seite des Stäbchens, was an der zunehmenden Linienverschiebung zu sehen ist. Bei noch größeren $\vartheta$ vermindert sich wieder die Absorptionskorrektur und die gefundenen Winkel nähern sich denen der berechneten.

Die Linien von Wolfram, in Mark-Röhrchen aufgenommen (Spalte 7 und 8), sind von anderer Beschaffenheit. Die ersten Linien fallen scharf (siehe S. 465), aber bedeutend verschoben aus, denn es reflektiert nur ein enger äußerer Streifen des Präparats. Die letzten Linien, aus denen man die genauesten Gitterkonstanten berechnet, sind dagegen, im Gegensatz zu den Aufnahmen mit dünnen Stäbchen, weil jetzt fast das ganze Präparat reflektiert, verschwommen, unscharf und schlecht vermeßbar. Die Aufspaltung der Linien auf dem Film in $\alpha_1$ und $\alpha_2$, was man als Maß der Schärfe einer Aufnahme ansehen kann, beginnt viel später als bei dünnen Stäbchen. Außerdem ist dieser Teil des Filmes, dank der größeren Streustrahlung, stark verschleiert. Alles dieses vermindert die Meßgenauigkeit. Die tatsächlichen Glanzwinkel lassen sich dabei bei dicken Präparaten nur dann bestimmen, wenn man die Absorptionskorrektur einführt; diese Einführung hat aber nur in dem Falle eine Bedeutung, wenn das Präparat genau in der Mitte des Filmzylinders sitzt. Ist das nicht der Fall, so hat ja dieser Umstand auch einen Gang der Gitterkonstanten zur Folge und die Einführung einer Absorptionskorrektur ist illusorisch (falls mit umgeeichten Kameras gearbeitet wird).

Befindet sich das Präparat exzentrisch zur Achse des Objektträgers (Spalte 9 und 10), so werden die Linien mit zunehmender Exzentrizität immer unschärfer und weichen von der ursprünglichen Stellung ab. Eine Exzentrizität von $\sim 0{,}02$ bis 0,03 mm ist noch zulässig, denn sie fällt fast noch ins Fehlergebiet der Filmvermessung.

Fällt die Achse des genau zentrierten Präparats nicht mit der Mitte des Filmzylinders zusammen, so vermindern sich bekanntlich die abgelesenen Glanzwinkel, wenn die Verschiebung in Richtung des Strahles erfolgt (Spalte 11), vergrößern sich aber bei Verschiebung des Präparats in entgegengesetzter Richtung (Spalte 12). Am meisten werden dabei die Winkel betroffen, wo sich $2\vartheta$ dem Winkel $90^0$ nähert (siehe S. 465).

Zur besseren Übersicht sind in den drei letzten Reihen der Tabelle aus den betreffenden Winkeln der Linien 011 $\alpha$, 002 $\alpha$ und 024 $\beta$ die Gitterkonstanten berechnet.

*6. Die Filmschrumpfung.* Bei der genauen Bestimmung von Glanzwinkeln ist die Filmschrumpfung eine der beträchtlichen Fehlerquellen. Unter gewöhnlichen Bedingungen im trocknen Raum aufbewahrt, schrumpft der Film noch eine geraume Zeit weiter. Er reagiert sehr auf die Änderung der Feuchtigkeit und der Zimmertemperatur. Man braucht nur im Messungszimmer das Fenster auf einige Minuten zu öffnen, um die Änderung der Luftverhältnisse an der Wellung des vorher der Glasskale glatt anliegenden Filmes festzustellen. Die für einen Film berechnete Schrumpfungskorrektur ist nur für den Augenblick der Messung gültig. Mißt man denselben Film nach längerer Zeit durch, so findet man, daß die Korrektur nunmehr eine ganz andere ist. Setzt man aber den Film nach unserer Art in die Kamera und vermißt ihn später, gleichgültig wann, nach dem hier beschriebenen Verfahren, so hat diese Schrumpfung keine Bedeutung, denn der Film selbst enthält alles, was zur genauen Bestimmung der Glanzwinkel nötig ist. In der Tabelle 7 findet man einige Zahlen, aus denen die Änderung der Schrumpfung $\Delta\vartheta$ zu sehen ist.

Tabelle 7. Änderung der Schrumpfung ($\Delta\vartheta$) eines Agfa-Laue-Filmes mit der Zeit, festgestellt an den Linien 123 $\alpha$, 224 $\alpha_1$ und $\alpha_2$ des TlCl mit Cu-Strahlung.

| Index | Zeit nach der Entwicklung | $\vartheta$ mm gemessen | $\Delta\vartheta$ | $\vartheta$ in Grad, korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 1 2 3 $\alpha$ | nach 3 Tagen | 49,062 | 0,351 | 48,711 |
| 1 2 3 $\alpha$ | nach 2 Wochen | 48,965 | 0,244 | 48,721 |
| 2 2 4 $\alpha_1$ | nach 3 Tagen | 79,752 | 0,570 | 79,182 |
| 2 2 4 $\alpha_1$ | nach 2 Wochen | 79,575 | 0,390 | 79,185 |
| 2 2 4 $\alpha_2$ | nach 3 Tagen | 80,572 | 0,572 | 80,000 |
| 2 2 4 $\alpha_2$ | nach 2 Wochen | 80,395 | 0,394 | 80,001 |

Die Schrumpfung macht sich am meisten bei großen $\vartheta$ bemerkbar, weil die Messung bei $\vartheta = 0$ beginnt (siehe Fig. 3), dessen ungeachtet lassen sich diese Winkel sehr gut reproduzieren.

*7. Die Wellenlänge.* Um gute Aufnahmen zu erhalten, ist die Auswahl der geeigneten Strahlung von Bedeutung. Das alles ist aber zu bekannt, um hier noch wiederholt zu werden. Es sei nur bemerkt, daß eine weichere Strahlung (Fe, Cr) vom Präparat stärker absorbiert wird und die Aufspaltung der Linien in $\alpha_1$ und $\alpha_2$ viel später stattfindet. Nach unseren Beobachtungen lassen sich mit Cr-Strahlung nicht so scharfe Aufnahmen erzielen wie mit einer härteren, z. B. Cu-Strahlung. Je härter die Strahlung (Mo), um so früher spalten sich die Linien auf, auch die Absorption wird kleiner. Alles das hat eine erhöhte Meßgenauigkeit zur Folge[1]). Die Filme verschleiern sich aber stärker und sind deshalb nicht so kontrastreich.

*8. Vergleich verschiedener Methoden.* Beim Vergleich der Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Gitterkonstanten, fallen zwei Umstände ins Gewicht: Präzision und aufgewandte Zeit. Was die Präzision betrifft, so kommen nur solche Methoden in Betracht, die die Gitterkonstanten bis zu einer Genauigkeit von einigen $10^{-12}$ cm zu bestimmen erlauben. Hierzu sei bemerkt, daß in die Braggsche Gleichung nur eine variable Größe, nämlich $\vartheta$ eingeht, die man nicht genauer, als bis auf $\pm$ 0,01 mm vermessen kann, nur in einzelnen Fällen (bei sehr scharfen und feinen Linien), könnte man von einer Genauigkeit bis $\pm$ 0,005 mm reden[2]). Wenn nun manche Autoren auch die fünfte Dezimale in Å ($10^{-13}$ cm) angeben, so ist diese unbestimmt, sogar wenn die Möglichkeit einer exakten Berechnung der Brechungskorrektion vorliegt.

An Verfahren, die die vierte Dezimale in Å zu bestimmen erlauben, fehlt es nicht. Der größte Teil von ihnen gründet sich dabei auf die Verwendung einer Eichsubstanz[3]). Gemeinsam allen diesen Methoden ist die unbequeme Herstellung des Präparats, da die Belichtungsdauer und die Absorption zwei Stoffen angepaßt werden muß. Weiter ist die Vermessung und Berechnung beider Liniensysteme der Koindizenz wegen sehr erschwert und zeitlich ausgedehnt. Desgleichen sind die Methoden, die zum Ausgleich der Fehler mathematischer oder graphische Verfahren anwenden, zumindest unbequem. Für jeden Durchmesser des Präparats ist ein Nomogramm notwendig, dessen Anfertigung viel Zeit erfordert[4]). Dicke Stäbchen-

[1]) G. Kettmann, ZS. f. Phys. **53**, 198, 1929. — [2]) Die dritte Stelle bei den von uns in vorliegender Arbeit angegebenen Glanzwinkeln kommt durch Einführung der Korrektur zustande, die sich genauer berechnen läßt (als Mittelwert). — [3]) W. Dawey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923; F. C. Blake, Phys. Rev. **26**, 60, 1925; J. Brentano u. J. Adamson, Phil. Mag. **7**, 507, 1929; H. Ott, ZS. f. Krist. **63**, 222, 1926; u. a. — [4]) F. Regler, Phys. ZS. **17**, 680, 1931; N. S. Kolkmeijer u. A. L. Th. Moesveld, ZS. f. Krist. **80**, 63, 1931; F. Lihl, ebenda **81**, 142, 1932; **83**, 193, 1932.

präparate (nach F. Regler) liefern unscharfe Linien und können nur ungenau vermessen werden[1]). Zudem sind die Methoden nicht absolut, sondern von der Eichsubstanz abhängig.

Die Berechnung der Linienkorrekturen auf mathematischem Wege erfordert viel Rechenarbeit und führt nicht immer zu einem genauen Ergebnis (z. B. das Verfahren von M. U. Cohen[2]).

Eine Sonderstellung nehmen die Rückstrahlverfahren von Sachs und Weerts[3]) und von Dehlinger[4]) ein, da sie zur Bestimmung von Gitterkonstanten von Metallen und Legierungen dienen, die als Werkstücke, Stäbe oder Bleche vorliegen und deshalb für die Debye-Scherrer-Kamera gar nicht in Betracht kommen. Verwendet man aber diese Verfahren zur Aufnahme feiner Pulver, so bezieht sich auch darauf das schon Gesagte.

Schon besser sind die Methoden, die Eichmarken verwenden[5]). Aber auch diese können zur Bestimmung der Glanzwinkel nicht ohne Absorptions- und Exzentrizitätskorrekturen und Eichung der Kamera mit einer Normalsubstanz auskommen.

Kameras, die mit einer Normalsubstanz geeicht werden, können, falls sie keine Eichmarken haben, überhaupt nicht zu Präzisionsbestimmungen verwandt werden, denn die gefundenen Korrekturen gelten ja nur für den benutzten Film und auch nur während der Zeit der Messung, nicht aber für andere in derselben Kamera aufgenommene Filme (siehe S. 473).

Alle diese Mängel fehlen der hier beschriebenen Methode. Die Resultate sind von jeglicher Eichsubstanz unabhängig. Die Zentrierung des Objektträgers ist einmalig und erfordert nicht mehr Zeit, als einige Stunden. Die symmetrisch um die Durchtrittspunkte des Röntgenstrahles verteilten Interferenzen erlauben zu jeder Zeit den effektiven Filmdurchmesser und zugleich die genauen Glanzwinkel zu bestimmen. Die Belichtungszeiten sind kurz (kleine Kamera, 57,4 mm), die Linien scharf, wenn dünne Stäbchenpräparate, höchstens 0,2 mm im Durchmesser, verwandt werden. Diese Präparate sind für die Strahlen fast „durchsichtig" und ihre Absorption ist so gering, daß man sie meistens nicht in Betracht zu ziehen braucht. Dadurch wird die Rechenarbeit auf ein Minimum zurückgedrängt. Können solche Stäbchen nicht angefertigt werden, oder liegen schwere Elemente

---

[1]) S. auch die Kritik der entsprechenden Arbeiten von F. Regler durch F. Wever u. H. Möller, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **9**, 47—55, 1935/36. — [2]) M. U. Cohen, Rev. Scient. Inst. **6**, 68, 1935; die Kritik der Cohenschen Formel wird an anderer Stelle erfolgen. — [3]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481, 1930. — [4]) U. Dehlinger, ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927. — [5]) Z. B.: A. J. Bradley u. A. H. Jay, Proc. Phys. Soc. **44**, 563, 1932.

vor, oder müssen luftempfindliche und hygroskopische Substanzen in Markröhrchen aufgenommen werden, so läßt sich auch in diesen Fällen aus der Lage der Interferenzen und *einer einzigen Aufnahme* der genaue Filmdurchmesser bestimmen. Zur Berechnung der Gitterkonstanten muß aber, wegen der vorhandenen Absorption eine der Extrapolationsmethoden, z. B. die von Bradley und Jay[1]) hinzugezogen werden.

Mit der kleinen Kamera lassen sich also in kurzer Zeit mindestens ebenso genaue Resultate erzielen, wie mit den bis jetzt verwandten großen. Letztere erfordern dabei bis zur endgültigen Auswertung der Filme eine viel längere Zeit. Die Genauigkeit unseres Verfahrens läßt sich durch Anwendung größerer Kameras (115,8 mm) nicht wesentlich steigern, da die Absorption so wie so fast ausgeschlossen ist und die Linien unschärfer, also nicht so genau vermeßbar, ausfallen.

Nachteile der Methode: Präzisionskamera und einige Handfertigkeit.

Herrn Prof. Dr. A. Petrikaln sind wir für die Überlassung des Zeiss-Komparators zu großem Dank verpflichtet.

*Riga*, Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

[1]) Siehe Fußnote 5 auf voriger Seite.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

# Weitere Untersuchungen über den Koronarotationseffekt.

Von **A. Güntherschulze** und **H. J. Hesse** in Dresden.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1935.)

**Die Umrißform des rotierenden Drahtes ist nahezu eine Kettenlinie. Wird dem rotierenden Draht eine konstante Heizleistung zugeführt und seine Umfangsgeschwindigkeit $v$ durch die Koronafeldstärke $\mathfrak{E}$ geändert, so gilt für seine Übertemperatur:**

$$\vartheta_{\ddot{u}} = \frac{C}{v^{a_1}}.$$

**Die bei konstanter Übertemperatur und variabler Geschwindigkeit zuzuführende Heizleistung ist $W = Cv^{a_2}$. Von der Koronafeldstärke und der Übertemperatur hängt $v$ für einen 0,1 mm dicken, 100 cm langen Pt-Draht nach der Gleichung**

$$v = 0{,}191\ (\mathfrak{E} - 40)\ \sqrt[3]{\vartheta_{\ddot{u}}}\ \text{cm/sec}$$

**ab; $\mathfrak{E}$ in kV/cm. Bei sehr großen Feldstärken rotiert der Draht ohne Heizstrom nach der Gleichung:**

$$v = 0{,}24\ (\mathfrak{E} - 260)\ \text{cm/sec};\quad \mathfrak{E} \text{ in kV/cm}.$$

**Die Koronastromdichten über der Feldstärke folgen sowohl bei konstantem wie bei unterbrochenem Gleichstrom der Gleichung:**

$$j_c = C\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)^2.$$

**Für $v$ in Abhängigkeit vom Koronastrom bei konstanter Übertemperatur gilt:**

$$v = C\sqrt{j_c}.$$

**Dabei ist $C$ für den positiven Draht größer als für den negativen. In reinem Wasserstoff ist keine Rotation zu erzielen, wenn der Draht negativ ist. — Bei der Frequenz 100000 rotiert der Draht bei gleicher Feldstärke schneller als bei der Frequenz 50.**

In der ersten Veröffentlichung über den Koronarotationseffekt[1]) wurde seine Abhängigkeit von den primär sich darbietenden Veränderlichen, der Heizstromstärke, Koronaspannung, Rotationsamplitude, Drahtlänge, dem Luftdruck und dem Drahtmaterial gegeben. Ferner wurde eine Theorie des Effektes aufgestellt, wonach er durch Zusammenwirken des Koronastromes mit der durch die Erhitzung des Drahtes bewirkten Änderung der Luftdichte an seiner Oberfläche hervorgerufen wird. Hiernach sind die Koronastromdichte und die Übertemperatur des Drahtes die maßgebenden

[1]) A. Güntherschulze u. H. J. Hesse, ZS. f. Phys. **97**, 113, 1935.

Veränderlichen. Die im folgenden beschriebenen Versuche enthalten infolgedessen die Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit des rotierenden Drahtes von diesen beiden Größen. Da beide sich längs des Drahtes ändern, wurden bei beiden die über die gesamte Drahtlänge gemittelten Werte benutzt. Ferner wurde statt der in der ersten Arbeit angegebenen Zahl der Drahtumdrehungen in der Minute die mittlere Umfangsgeschwindigkeit $v$ in cm/sec eingeführt.

Zur Bestimmung der mittleren Übertemperatur des rotierenden Drahtes und seiner mittleren Umfangsgeschwindigkeit wurde folgendermaßen verfahren:

*I. Mittlere Übertemperatur.*

Der Widerstand des Drahtes wurde aus Stromstärke und Spannung mittels Präzisionsdrehspulinstrumenten sowohl bei Zimmertemperatur als auch während der Rotation des erhitzten Drahtes gemessen. Aus der Widerstandszunahme $\Delta r$ wurde die mittlere Übertemperatur mit Hilfe der Formel:

$$\vartheta_{ü} = \frac{\Delta r}{r_{18} \cdot \alpha}; \qquad \alpha_{Pt} = 0{,}00392 \tag{1}$$

berechnet.

*II. Die mittlere Umfangsgeschwindigkeit v des rotierenden Drahtes.*

An einem zwischen genau 1 m voneinander entfernten Klemmen gespannten Draht wurde die Rotationsamplitude von 10 zu 10 cm über die

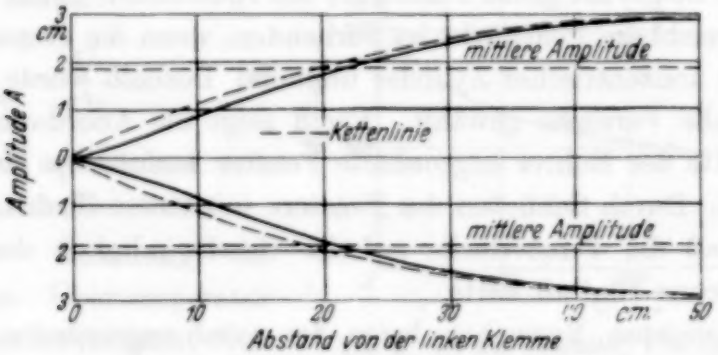



Fig. 1. Umrißform des rotierenden Drahtes.
0,1 mm Pt-Draht von 100 cm Länge. — — — Kettenlinie.

ganze Länge mit einem Kathetometer gemessen. Fig. 1 enthält die Ergebnisse. Würde der Draht an den Klemmen mit Hilfe eines reibungslosen Gelenkes befestigt, so würde er bei der Rotation eine Kettenlinie bilden. Diese Kettenlinie ist in Fig. 1 gestrichelt eingetragen. Die gemessene

Rotationskurve weicht nur in der Nähe der Befestigungsklemmen wesentlich von der Kettenlinie ab. Übrigens ist für die Ordinaten der vierfache Maßstab gewählt wie für die Abszissen, um die Amplitudenform ausgeprägt hervortreten zu lassen.

Es wurde versucht, eine sich der Kettenlinie anschmiegende Befestigung mit Hilfe einiger Ringe aus 0,3 mm dickem Pt-Draht gemäß Fig. 2 zu erreichen. In der Tat bildete dann der rotierende Draht sehr nahezu eine Kettenlinie. Ferner fiel bei dieser Befestigung das so lästige Reißen des Drahtes an den Klemmstellen weg. Dagegen ergaben sich durch diese Ringe derartig veränderliche Übergangswiderstände, daß eine genaue Widerstandsbestimmung unmöglich war. Es wurde deshalb zu der einfachen festen Einspannung in Klemmen mit möglichst abgerundeten Kanten zurückgekehrt. Die Auswertung der Fig. 1 ergibt, daß die mittlere Umfangsgeschwindigkeit des rotierenden Drahtes:

Fig. 2.

$$v = 0{,}636 \cdot \pi \cdot A \cdot N \text{ cm/sec},$$
$$= 2 \cdot A \cdot N \text{ cm/sec}$$

ist, wenn $A$ die bei den Versuchen gemessene Maximalamplitude in der Mitte des Drahtes, $N$ die mit dem Zeissschen Stroboskop gemessene Zahl der Umdrehungen in der Sekunde ist.

### *III. Elektrodenanordnung.*

Aus mehreren Gründen ist es erwünscht, bei möglichst kleiner Hochspannung eine möglichst große Feldstärke am rotierenden Draht zu haben. Die größte erreichbare Feldstärke ist vorhanden, wenn die Gegenelektrode den Draht als konzentrischer Zylinder umhüllt. Deshalb wurde diese Anordnung für alle Versuche gewählt. Fig. 3 zeigt die Anordnung. Durch das in der Mitte des Rohres angeordnete Fenster konnte der Draht beobachtet werden. Durch Schließen des Fensters mit einem Drahtnetz wurde festgestellt, daß die Fensterlücke auf die Geschwindigkeit des Drahtes keinen merklichen Einfluß hatte.

Bei den meisten Versuchen hatte der axial angeordnete Pt-Draht 0,01 cm Durchmesser. Der Durchmesser des äußeren Zylinders betrug 40 cm. Daraus ergibt sich die Feldstärke an der Drahtoberfläche zu

$$\mathfrak{E} = \frac{U}{r \cdot \ln \frac{R}{r}} = 24{,}1 \cdot U, \qquad (2)$$

wenn $U$ die Hochspannung zwischen den Elektroden ist.

*IV. Abhängigkeit der mittleren Übertemperatur des Drahtes von seiner Geschwindigkeit bei konstanter Heizleistung.*

Der Draht wurde durch Einschalten eines Heizstromes $i_h$ bei einer Spannung $u_h$ am Draht und einer Koronaspannung $U$ in Rotation versetzt.

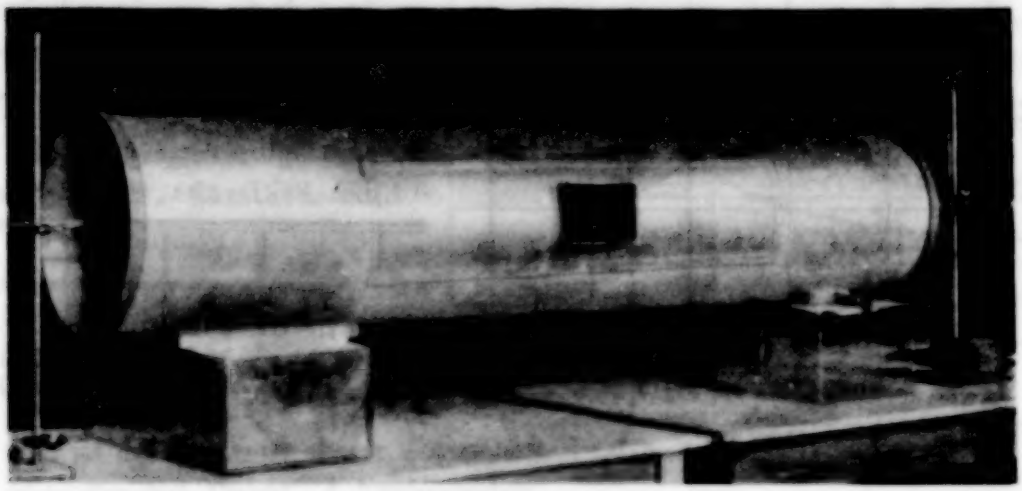


Fig. 3.

Die Rotationsgeschwindigkeit wurde bei konstanter Heizleistung $i_h \cdot u_h$ durch Änderung von $U$ geändert.

Als Beispiel einer derartigen Meßreihe diene Fig. 4. Werden die Meßpunkte bilogarithmisch aufgetragen, so ergibt sich Fig. 5. Die Punkte liegen auf einer Geraden, deren Gleichung lautet:

$$\vartheta_{\ddot{u}} = \frac{C}{v^{a_1}}. \qquad (3)$$

Für $C$ und $a_1$ ergeben sich die Werte der Tabelle 1.

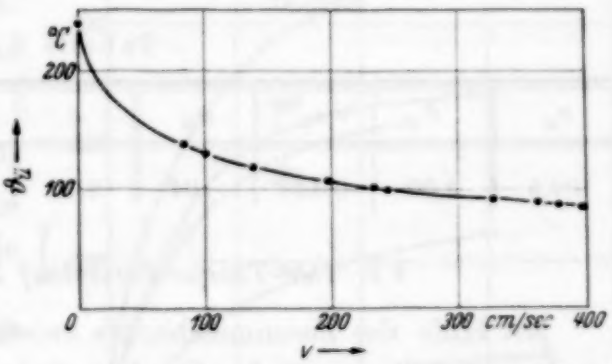



Fig. 4. 0,1 mm Pt-Draht: $l = 100$ cm. Konstante Heizleistung 20 Watt. Mittlere Übertemperatur $\vartheta_{\ddot{u}}$ über der mittleren Umfangsgeschwindigkeit $v$.

Nach Gleichung (3) müßte die Übertemperatur bei der Geschwindigkeit Null unendlich werden. Der Grund liegt darin, daß die Wärmeabgabe durch Strahlung und die auch am ruhenden Draht vorbeistreichende erwärmte Luft vernachlässigt ist. Die gesamte Wärmeabgabe des erhitzten Drahtes ist bei einer mittleren Übertemperatur von 150° C 25 Watt. Die Strahlung einer blanken Pt-Fläche von 3,14 cm² beträgt bei 150° Über-

temperatur (443° abs.) etwa 0,3 Watt, kann also vernachlässigt werden. Also bleibt als einzige Abkühlung des ruhenden Drahtes die aufsteigende Luft. Durch Messung der Übertemperatur des ruhenden Drahtes, die in Tabelle 1 bei den beiden mittleren Meßreihen ermittelt wurde, ergibt sich die Geschwindigkeit $v_0$ des am Draht aufsteigenden Luftstromes zu etwa 13 cm/sec.

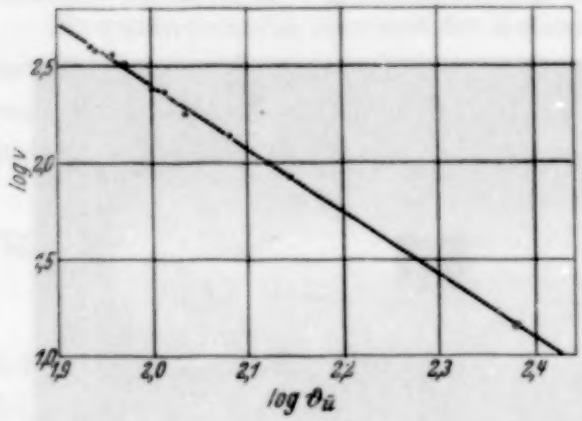



Fig. 5. Meßpunkte der Fig. 4 logarithmisch aufgetragen.

Tabelle 1.
0,1 mm Pt-Draht, $l = 100$ cm.

| $\vartheta_ü$ | $C$ | $a_1$ | $v_0$ |
|---|---|---|---|
| 103 — 70° C | 492 | 0,326 | — |
| 139 — 86 | 524 | 0,306 | 13,1 |
| 154 — 106 | 610 | 0,288 | 13,7 |
| 170 — 128 | 444 | 0,207 | — |

*V. Abhängigkeit der Heizleistung des Drahtes von seiner Geschwindigkeit bei konstanter Übertemperatur.*

Auch bei diesen Messungen ergibt sich bilogarithmisch eine Gerade der Gleichung

$$W = C \cdot v^{a_2}. \tag{4}$$

$C$ und $a_2$ finden sich in der folgenden Tabelle 2.

Tabelle 2.

| $\vartheta_ü$ | $C$ | $a_2$ | $\vartheta_ü$ | $C$ | $a_2$ | $\vartheta_ü$ | $C$ | $a_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 84,5 | 2,00 | 0,436 | 104 | 2,70 | 0,374 | 160 | 5,55 | 0,314 |

*VI. Der Temperaturverlauf längs des Drahtes.*

Mit Hilfe des Zusammenhanges zwischen Übertemperatur und Drahtgeschwindigkeit, sowie der Geschwindigkeitsverteilung längs des Drahtes gemäß Fig. 1 läßt sich die Temperaturverteilung längs des Drahtes berechnen. Sie ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die abkühlende Wirkung der Einklemmung ist bereits in 4 mm Entfernung unmerklich. Fig. 6 zeigt, daß bei einer mittleren Übertemperatur von 141,5° C die Übertemperatur in der Mitte des Drahtes nur 115° C, in unmittelbarer Nähe der Enden dagegen 245° C beträgt.

*VII. Abhängigkeit der Geschwindigkeit v des Drahtes von der Übertemperatur $\vartheta_ü$ bei konstanter Koronafeldstärke $\mathfrak{E}$.*

Fig. 7 zeigt die Ergebnisse. Bei geringen Umfangsgeschwindigkeiten etwa unterhalb von 100 cm/sec treten Störungen dadurch auf, daß die Zentrifugalkraft den Draht nicht mehr straff in seine Umfangskurve zu spannen vermag. Dadurch leidet die Genauigkeit der Bestimmung von $v$.

Werden die Kurven der Fig. 7 bilogarithmisch aufgetragen, so ergibt sich Fig. 8. Sämtliche Kurven folgen der Gleichung:

$$v = C \sqrt[3]{\vartheta_ü}. \qquad (5)$$

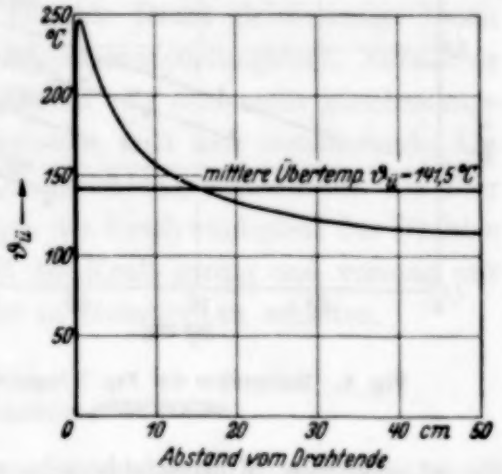



Fig. 6. Temperaturverteilung längs eines rotierenden Drahtes.

Wird die Konstante $C$ über $\mathfrak{E}$ aufgetragen, so ergibt sich Fig. 9. Auch hier ist der Zusammenhang, abgesehen von der bei Punkt $A$ beginnenden, bereits früher und auch jetzt immer wieder beobachteten Treppenstufe linear. Der höchste oberhalb der Treppenstufe liegende Meßpunkt paßt wieder befriedigend in die Gerade hinein. Es ergibt sich also für das gesamte Umfangsgeschwindigkeits-Übertemperatur-Feldstärke-Gebiet, von der Treppenstufe abgesehen, für einen 0,1 mm Pt-Draht von 100 cm Länge die Formel:

$$v = 0{,}191\,(\mathfrak{E}-40)\sqrt[3]{\vartheta_ü}\ \text{cm/sec}, \qquad (6)$$

wobei $\mathfrak{E}$ die effektive Feldstärke am Draht in kV/cm und $\vartheta_ü$ die Übertemperatur in °C ist.

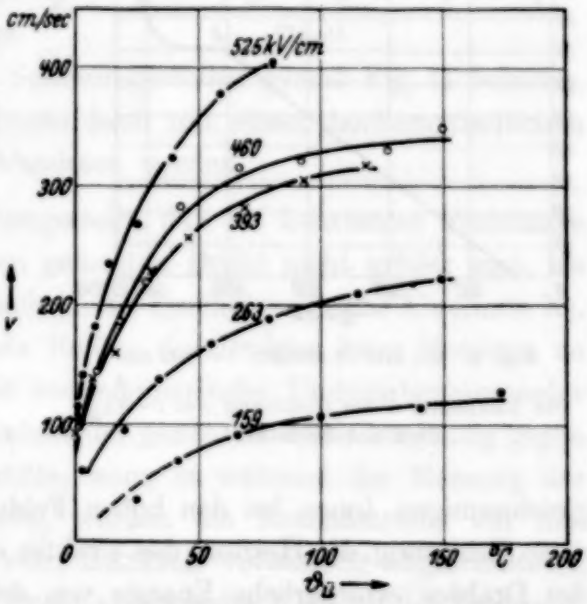



Fig. 7. Umfangsgeschwindigkeit $v$ über der Übertemperatur $\vartheta_ü$ für verschiedene Feldstärken. 0,1 mm Pt-Draht; $l = 100$ cm.

Der Luftwiderstand ist $v^2$ proportional. Die Antriebskraft $P$ also

$$P = C\,v^2. \qquad (7)$$

Folglich ist

$$P = C \cdot \vartheta_ü^{2/3}, \qquad (8)$$

ein Ergebnis, das theoretisch auszuwerten wäre.

### *VIII. Rotation des Drahtes ohne Heizstrom.*

Bei den unter VII. angegebenen Versuchen trat noch eine bemerkenswerte Erscheinung auf: bei der höchsten Feldstärke von 525 kV/cm konnte der Heizstrom vollständig ausgeschaltet werden, ohne daß der Draht aufhörte zu rotieren. Infolgedessen wurde durch Verringern der Feldstärke der Zusammenhang zwischen Umfangsgeschwindigkeit und Feldstärke für den ungeheizten Draht ermittelt. Fig. 10 zeigt das Ergebnis. $v$ steigt linear mit $\mathfrak{E}$. Die Gleichung der Geraden lautet:

$$v = 0{,}24\,(\mathfrak{E} - 260)\ \text{cm/sec}. \quad (9)$$

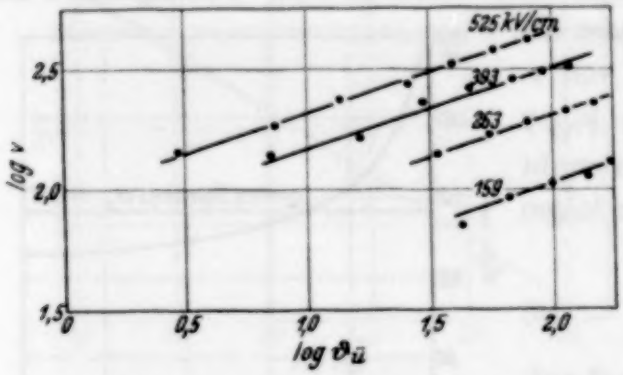



Fig. 8. Meßpunkte der Fig. 7 logarithmisch aufgetragen.

Es ist also eine Mindestfeldstärke von $\mathfrak{E}_{0\,\text{eff}} = 260$ kV/cm nötig, um den Draht in Bewegung zu halten.

Diese Erscheinung macht eine Ergänzung der Theorie nötig. Zunächst wäre die Vermutung zu prüfen, daß die auf den Draht aufprallenden, un-

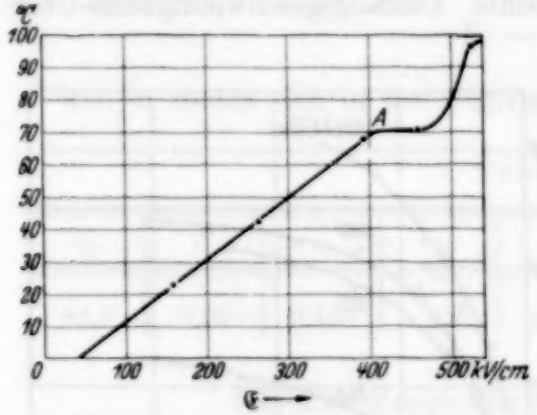



Fig. 9. 0,1 mm Pt-Draht: $l = 100$ cm.
Die Konstante $C$ der Gleichung $v = C \cdot \sqrt[3]{v_{\ddot{u}}}$ über der Feldstärke.

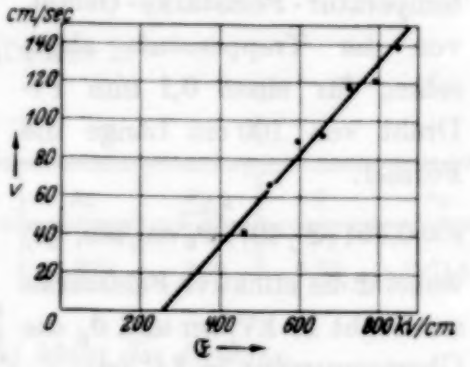



Fig. 10. 0,1 mm Pt-Draht; $l = 100$ cm. Rotation ohne Heizung, $v$ über der Feldstärke.

gleichnamigen Ionen bei den hohen Feldstärken ihn soweit erhitzen, daß diese Erhitzung die Heizung des Drahtes ersetzt. Nun ist die zur Heizung des Drahtes erforderliche Energie von der Größenordnung 10 Watt. Bei der höchsten benutzten Feldstärke von 850 kV/cm ist der Koronastrom von der Größenordnung 200 μA. Wird angenommen, daß davon die Hälfte

auf die ungleichnamigen Ionen entfällt, so sind das $10^{-4}$ Amp. Zur Erzeugung von 10 Watt müßten diese Ionen eine Spannung von $10^5$ Volt frei durchlaufen haben. Eine merkliche Erhitzung des Drahtes durch Ionenaufprall kommt also nicht in Frage.

Vielleicht hilft folgende Überlegung weiter: Sendet der konzentrisch innerhalb der äußeren Gegenelektrode ruhende Draht gleichnamige Ionen aus, so liegt er symmetrisch in diesem Ionenraumladungsfeld. Sobald er sich jedoch bewegt, liegt er exzentrisch dazu. Es sind mehr gleichnamige Ionen hinter ihm als vor ihm. Infolgedessen tritt eine resultierende Abstoßungskraft auf, die ihn in der Bewegungsrichtung weitertreibt. Da aber die Geschwindigkeit der Ionen groß gegen die Geschwindigkeit des Drahtes ist, so ist die Exzentrizität und damit die Kraft gering und vermag nur bei den größten Feldstärken den Draht in Rotation zu erhalten.

## *IX. Koronaströme.*

Die Koronaströme bei Wechselspannung zu messen, ist schwierig, wenn es sich um kurze, dünne Drähte handelt. Gemessen wird die Verlustleistung in der Schering-Brücke. Die Leistung gibt aber kein anschauliches Bild der Ströme. Ferner ist es erwünscht, die Ströme in den negativen und positiven Teil aufzuspalten. Deshalb wurde ein Hochvakuumglühkathodenventil in den Hochspannungskreis eingeschaltet. Der Draht wurde mit gleichsinnigen Spannungsstößen gemäß Fig. 11 belastet. Der zugehörige Koronastrom konnte dann mit einem hochempfindlichen Präzisionsdrehspulamperemeter abgelesen werden.

Fig. 11.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß bei konstanter Feldstärke die Koronaströme am rotierenden geheizten Draht nicht größer sind, als am kalten ruhenden (über die Ursache dieser Erscheinung siehe Abschnitt X). Da nun das häufig vorkommende Reißen des Drahtes beim Rotieren zu einem Kurzschluß führt, der das hochempfindliche Drehspulamperemeter beschädigen würde, und da außerdem der ganze Heizkreis sorgfältig gegen Sprühen abgeschirmt werden müßte, wenn er während der Messung der Koronaströme eingeschaltet bliebe, wurden die Koronaströme vor den Rotationsversuchen am kalten, vom Heizkreis vollständig abgeschalteten Draht gemessen, wobei die dem Draht abgewandte Klemme des Drehspulinstrumentes geerdet war. Ferner war das Instrument gegen Störungen vollständig in ein Gehäuse aus engmaschigem Drahtnetz eingeschlossen,

durch dessen Maschen hindurch der Ausschlag abgelesen werden konnte. So ergaben sich die arithmetischen Mittelwerte der Koronaströme.

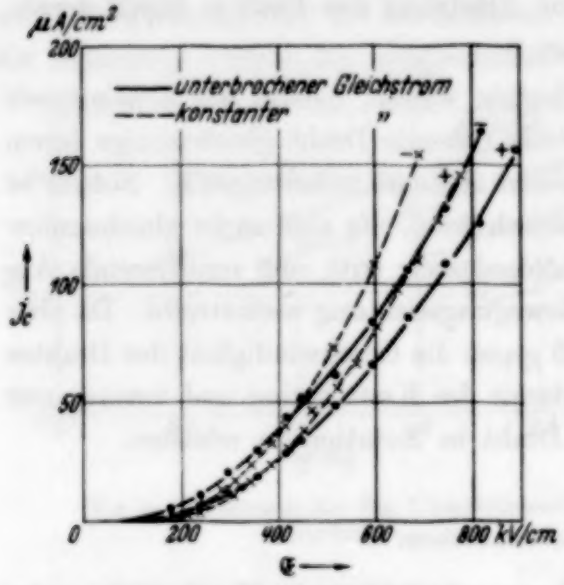



Fig. 12. 0,1 mm Pt-Draht; $l = 100$ cm.
——— unterbrochener Gleichstrom,
– – – konstanter Gleichstrom.

Weiterhin wurden durch Parallelschalten einer Kapazität von 0,132 μF zu den Hochspannungselektroden die Koronaströme bei konstanter Gleichspannung gemessen. Aus den gemessenen Strömen wurde die Stromdichte in μA/cm² berechnet, ebenso aus der gemessenen Spannung die effektive Feldstärke. Aus ihr kann die während der Halbperiode der Durchlässigkeit des Ventils herrschende effektive Spannung durch Multiplikation mit $\sqrt{2}$ berechnet werden.

*a) Unterbrochene Gleichspannung gemäß Fig. 11.* Die Versuche wurden mit den Drahtdicken 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 mm Pt-Draht durchgeführt. Fig. 12 gibt ein Beispiel für Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser. Die Koronastromdichten über der Feldstärke folgen der Gleichung:

$$j_c = C\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)^2\ \mu\text{A/cm}^2; \qquad \mathfrak{E} \text{ in kV/cm}. \tag{10}$$

$C$ und $\mathfrak{E}_0$ finden sich in der folgenden Tabelle 3.

Tabelle 3.

| Drahtdurchmesser | $C_+$ | $C_-$ | $\mathfrak{E}_{0+}$ | $\mathfrak{E}_{0-}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,05 mm | $4{,}98 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}27 \cdot 10^{-5}$ | 90 kV/cm | 121 kV/cm |
| 0,1 | 7,28 | 8,51 | 84 | 102 |
| 0,2 | 13,0 | 14,9 | 85,5 | 75,4 |
| 0,3 | 18,0 | 21,6 | 77,0 | 63,5 |

*b) Konstante Gleichspannung.* Es ergab sich ebenfalls die Gleichung:

$$j_c = C\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)^2 \tag{11}$$

und für die beiden Konstanten die Werte der Tabelle 4.

Tabelle 4.

| Drahtdurchmesser | $C_+$ | $C_-$ | $\mathfrak{E}_{0+}$ | $\mathfrak{E}_{0-}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 mm | $11{,}1 \cdot 10^{-5}$ | $15{,}9 \cdot 10^{-5}$ | 126 kV/cm | 130 kV/cm |
| 0,2 | 25,7 | 35,6 | 103 | 86 |

## X. *Mittlere Umfangsgeschwindigkeit v des Drahtes in Abhängigkeit vom Koronastrom.*

*a) Unterbrochener Gleichstrom.* Tabelle 5 enthält die Messungen.

Tabelle 5. 0,1 mm Pt-Draht; $l = 100$ cm.
Gegenelektrode: Konzentrischer Zylinder von 40 cm Durchmesser. Konstanter Gleichstrom.

| $A$ cm | $i_h$ Amp. | $u_h$ Volt | $r$ Ohm | $\vartheta_{\ddot{u}}$ °C | $N$ Umdr./sec | $v$ cm/sec | $\mathfrak{E}$ kV/cm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. Draht negativ. | | | | |
| 7,05 | 0,827 | 17,40 | 21,04 | 108,8 | 8,5 | 120 | 277 |
| 7,26 | 0,850 | 17,90 | 21,06 | 109,2 | 9,8 | 142 | 313 |
| 7,31 | 0,880 | 18,60 | 21,13 | 112,1 | 11,6 | 170 | 344 |
| 7,40 | 0,909 | 19,20 | 21,11 | 110,1 | 13,2 | 195 | 383 |
| 7,40 | 0,920 | 19,36 | 21,05 | 109,0 | 14,1 | 209 | 412 |
| 7,43 | 0,932 | 19,60 | 21,02 | 108,5 | 15,4 | 229 | 447 |
| 7,46 | 0,957 | 20,20 | 21,10 | 109,9 | 16,8 | 251 | 517 |
| | | | II. Draht positiv. | | | | |
| 7,85 | 0,872 | 18,10 | 20,76 | 106,5 | 9,5 | 149 | 257 |
| 8,11 | 0,888 | 18,40 | 20,72 | 105,8 | 10,95 | 178 | 277 |
| 7,78 | 0,907 | 19,00 | 20,94 | 109,5 | 12,25 | 191 | 310 |
| 8,18 | 0,947 | 19,64 | 20,73 | 106,0 | 14,60 | 239 | 344 |
| 8,22 | 0,965 | 20,00 | 20,70 | 105,5 | 16,40 | 270 | 378 |
| 8,04 | 0,977 | 20,30 | 20,78 | 106,8 | 16,9 | 272 | 416 |
| 8,07 | 0,980 | 20,36 | 20,78 | 106,8 | 16,9 | 273 | 449 |
| 8,20 | 1,007 | 21,00 | 20,87 | 108,3 | 19,9 | 326 | 482 |
| 8,36 | 1,016 | 21,16 | 20,83 | 107,6 | 20,0 | 334 | 518 |
| 8,26 | 1,021 | 21,20 | 20,77 | 106,7 | 20,1 | 332 | 559 |
| 8,27 | 1,022 | 21,20 | 20,76 | 106,5 | 20,2 | 334 | 601 |
| 8,29 | 1,04 | 21,56 | 20,72 | 105,8 | 22,7 | 376 | 646 |
| 8,29 | 1,04 | 21,54 | 20,70 | 105,5 | 23,0 | 381 | 689 |

Sie zeigt, daß es bei den Versuchen gelang, die Übertemperatur des Drahtes befriedigend konstant zu halten. Wird $v$ bilogarithmisch über $j_e$ aufgetragen, so ergibt sich:

$$v_+ = 63{,}1 \sqrt{j_{e+}} \text{ cm/sec}; \qquad j_e \text{ in } \mu\text{A/cm}^2, \tag{12}$$

$$v_- = 40 \sqrt{j_{e-}} \text{ cm/sec}; \qquad j_e \text{ in } \mu\text{A/cm}^2. \tag{13}$$

Da $v = C\sqrt{P}$, wenn $P$ die Antriebskraft ist, so ist im vorliegenden Falle die Antriebskraft der Koronastromdichte direkt proportional. Da

$$\frac{v_+}{v_-} = \frac{63{,}1}{40} = 1{,}576 \tag{14}$$

ist, so ist

$$\frac{P_+}{P_-} = \left(\frac{v_+}{v_-}\right)^2 = 2{,}50. \tag{15}$$

Der gleiche positive Koronastrom treibt den Draht 2,5mal so stark vorwärts wie der negative. Die Ursache dürfte sein, daß der negative Strom wenigstens in unmittelbarer Nähe des Drahtes teilweise aus Elektronen besteht, die infolge ihrer viel größeren Beweglichkeit eine viel geringere abstoßende Raumladung bilden als die positiven.

*b) Konstanter Gleichstrom.* Für den unteren Teil der Kurve des negativen Drahtes ergibt sich die Beziehung

$$v_- = 60{,}6\sqrt{j_{e-}}\ \text{cm/sec}; \qquad j_{e-} \text{ in } \mu\text{A/cm}^2. \tag{16}$$

Bei 11 $\mu$A/cm$^2$ beginnt jedoch die Kurve nach unten von dieser Gleichung abzuweichen. Die Umfangsgeschwindigkeit wird zu klein.

Der positive Draht zeigt ein seltsames Verhalten, das noch klarer hervortritt, wenn $v$ über $\mathfrak{E}$ aufgetragen wird. Das ist in Fig. 13 für beide Drähte geschehen. Das Bild zeigt für den positiven Draht drei Gebiete, in denen $v$ von $\mathfrak{E}$ unabhängig ist, so daß eine Art Treppe entsteht. Sie ist nicht etwa die Folge von Versuchsunregelmäßigkeiten, sondern ergab sich bei Wiederholung des Versuchs in genau der gleichen Weise wieder. Sie hängt zweifellos mit der bereits in der ersten Veröffentlichung mit Wechselspannung beobachteten treppenartigen Stufe zusammen (Fig. 9 der ersten Veröffentlichung). Wird der Koronastrom über der Feldstärke aufgetragen, so ist keine Spur einer solchen Treppe zu sehen.

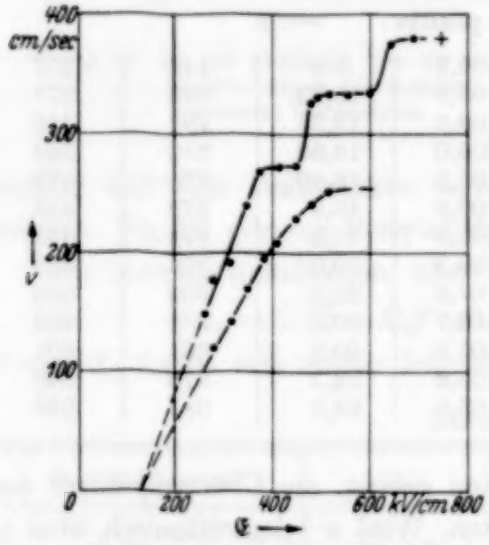



Fig. 13. Umfangsgeschwindigkeit $v$ über der Feldstärke bei konstanter Übertemperatur. 0,1 mm Pt-Draht; $l = 100$ cm; $\vartheta_{\ddot{u}} = 108°$ C.

Nun ist der Koronastrom vollständig raumladungsbedingt. Die Raumladung ist die der zum entgegengesetzten Pol strömenden gleichnamigen Ionen. Für die Strömung gleichnamiger Ionen in einem Gase lautet die Raumladungsgleichung:

$$j = \frac{C \cdot U^2}{d^2} = C_1 E^2, \tag{17}$$

da $d$ eine Konstante ist. Wird die plausible Annahme gemacht, daß eine bestimmte Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ für die Ionisierungsvorgänge nötig ist und daß

eine ihr entsprechende Spannung $U_0$ dazu verbraucht wird, so bleibt für die Raumladung $\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0$ übrig und die Raumladungsgleichung wird zu

$$j_e = C\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)^2,$$

wie es mit großer Annäherung experimentell gefunden wurde. Hiernach sind die Koronaströme ausschließlich durch die Verhältnisse in der weiteren Umgebung des koronaführenden Drahtes bedingt, in welcher lediglich noch Ionen eines Vorzeichens vorhanden sind. Das erklärt z. B. die erwähnte, auf den ersten Blick verblüffende Tatsache, daß durch die Erhitzung des Drahtes auf 120° C die Koronaströme nicht merklich vergrößert werden, obwohl dadurch die Luftdichte an der Oberfläche beträchtlich verringert, die freie Weglänge der Ionen beträchtlich vergrößert wird. In der weiteren Umgebung des Drahtes, die für die Koronaströme maßgebend ist, wirkt diese Erhitzung bei der sehr geringen Drahtdicke jedoch nicht mehr. Nur wenn die gesamte Luft zwischen den beiden Elektroden erhitzt wird, nehmen die Koronaströme entsprechend zu.

Die Tatsache, daß der Koronastrom vollkommen stetig nach der Gleichung

$$j_e = C\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)^2$$

mit der Feldstärke ansteigt, die Umfangsgeschwindigkeit jedoch nach Fig. 12 treppenförmig zunimmt, zwingt zu der Annahme, daß sich in unmittelbarer Nähe der Drahtoberfläche, die für die Umfangsgeschwindigkeit maßgebend ist, Dinge abspielen, die die Antriebskraft ändern, den Koronastrom jedoch nicht beeinflussen. Es liegt nahe, hier an das Einsetzen neuer Ionisierungsvorgänge beim Erreichen bestimmter Feldstärken zu denken. Diese Erscheinungen müssen jedoch noch gründlich untersucht werden, ehe weitere Schlüsse gezogen werden können.

Als weiterer Beleg dafür, daß die Koronastromdichte nur so lange ein Maß für die Umfangsgeschwindigkeit $v$ ist, als sich die Verhältnisse in der unmittelbaren Umgebung des Drahtes nicht ändern, sei angeführt, daß in reinem, trockenem Wasserstoff bei negativem Draht der Koronastrom sehr viel größer ist, als in Luft und trotzdem keine Rotation des Drahtes zu erzielen ist, während sie ohne weiteres einsetzt, wenn der Draht positiv ist. Die Ursache ist, daß in reinem Wasserstoff sämtliche negativen Träger Elektronen sind, die infolge ihrer außerordentlich großen Beweglichkeit selbst bei großen Stromdichten in der unmittelbaren Umgebung des Drahtes keine hinreichende ihn antreibende Raumladung zu bilden vermögen. Wird

der Wasserstoff dagegen ein wenig durch Sauerstoff verunreinigt, so setzt alsbald die Rotation auch bei negativem Draht ein.

### *XI. Frequenz.*

Wird die Frequenz des unterbrochenen Gleichstroms von 50 auf 270 Hertz erhöht, so steigen sowohl die Koronaströme, als auch in ungefähr entsprechendem Betrage $v$. Zur Festlegung der gesetzmäßigen Zusammenhänge sind gründliche weitere Versuche nötig. Weiter wurden Versuche mit Wechselstrom von der Frequenz 100000 durchgeführt. Es wurde die Überlegung angestellt, daß, wenn die in der ersten Arbeit angegebene Erklärung der Rotation richtig ist, die Rotation unterbleiben muß, wenn die Stromwechsel so schnell aufeinanderfolgen, daß die Ionen keine Zeit haben, sich aus der unmittelbaren Nähe des Drahtes zu entfernen. Es zeigte sich, daß bei der Frequenz 100000 die Rotation schon bei einer niedrigeren Spannung beginnt und bei gleicher Spannung schneller ist, als bei der Frequenz 50. Infolgedessen wurde die Überlegung durch eine Überschlagsrechnung ergänzt. Diese ergab, daß bei der Frequenz 100000 und den an der Drahtoberfläche erforderlichen Feldstärken die Ionengeschwindigkeit immer noch groß gegen die Frequenz ist, d. h., daß die Ionen immer noch Zeit haben, sich aus der nächsten Nähe des Drahtes zu entfernen, ehe das Feld sich umkehrt. Erst bei einer Frequenz von der Größenordnung $10^7$ Hertz ist die vermutete Abnahme der Wirkung zu erwarten.

Für wertvolle Hilfe bei den Hochfrequenzversuchen möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dipl.-Ing. Oltze danken.

### *XII. Einfluß der Drahtlänge.*

In der ersten Veröffentlichung war für ziemlich kurze Drahtstücke gefunden, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Drahtlänge direkt proportional ist.

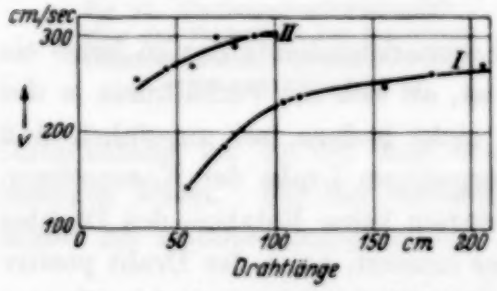



Fig. 14. Umfangsgeschwindigkeit $v$ eines Drahtes über seiner Länge bei konstanter Übertemperatur und Feldstärke. I. Pt-Draht von 0,2 mm Durchmesser; II. Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser.

Dabei war jedoch noch nicht für konstante mittlere Übertemperatur des Drahtes gesorgt. Die Versuche wurden deshalb bei sorgfältiger Konstanthaltung der mittleren Übertemperatur für größere Drahtlängen wiederholt. Fig. 14 zeigt das Ergebnis.

Die Schwierigkeit bei den Versuchen liegt darin, daß es nicht möglich ist, bei konstanter Amplitude zu ar-

beiten. Wird für alle Drahtlängen die gleiche kleine Amplitude gewählt, so muß zu ihrer Erzielung bei den großen Drahtlängen der Draht so straff gespannt werden, daß er reißt. Wird eine so große Amplitude gewählt, daß der längste benutzte Draht sie verträgt, so ergeben sich bei kurzen Drähten so starke Krümmungen, daß die Biegearbeit vermutlich einen wesentlichen Teil der zu leistenden Gesamtarbeit ausmacht.

Herrn Hans Betz möchten wir auch an dieser Stelle für seine wertvolle Hilfe bei den Versuchen unseren Dank sagen. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Überlassung von Apparaten und der Firma Koch & Sterzel für die Überlassung eines Hochspannungstransformators für 100 kV.

# Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effektes.

Von **Karl Papello** in Jena.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1935).

**Es wird an Hand der Lichtaberrationserscheinungen, die bei den Doppelsternsystemen und den irdischen Objekten entstehen, festgestellt, daß die Größe der Aberration außer den Geschwindigkeitskomponenten noch eine Funktion der Latenzzeit ist. Daraus wird gefolgert, daß die Geschwindigkeit bzw. die Wellenlänge des Lichtes von der Zeit abhängig ist.**

Die merkwürdige Erscheinung, daß der Fixstern immer nach derjenigen Richtung hin verschoben erscheint, nach welcher die Erde sich gerade bewegt, versuchte Bradley 1727 folgendermaßen zu erklären: Es bewege sich die Erde mit der Geschwindigkeit $v$ gemäß Fig. 1, und es sei $Q$ die Lichtquelle, die einen Lichtstrahl mit der Geschwindigkeit $c$ in Richtung $QP_1B_2$ sendet; so erreicht der Lichtstrahl nicht den Punkt $B_2$, sondern den Punkt $B_1$, da ja dieser infolge der Erdbewegung inzwischen nach $B_2$ gelangt ist. Der scheinbare Ort des Sternes liegt also nach Bradley in der Richtung $B_2P_2$, erscheint also um den Aberrationswinkel $\beta$ verschoben. Wir erhalten somit folgende Beziehung:

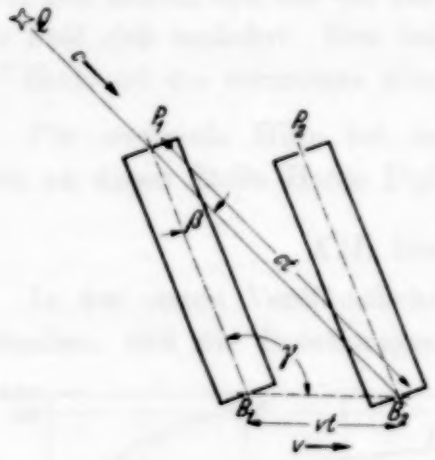



Fig. 1.

$$\frac{ct}{\sin\alpha} = \frac{vt}{\sin\beta},$$

$$\sin\beta = \frac{v}{c}\sin\alpha,$$

oder angenähert:

$$\beta = \frac{v}{c}\sin\alpha \qquad (1)$$

bzw.

$$\Delta\beta = \frac{\Delta v}{c}\sin\alpha. \qquad (1\,a)$$

Obwohl man mit der Gleichung (1a) die Aberrationserscheinungen der Fixsterne zu berechnen imstande ist, stößt man bei allgemeiner Anwendung dieser Gleichung auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Um uns diese zu verdeutlichen, möge der Ausgangspunkt von folgenden Tatsachen genommen werden:

a) Alle Fixsterne, darunter auch die Doppelsterne, besitzen die gleiche Aberration.

b) Darunter gibt es Doppelsterne mit außerordentlich verschiedenen Geschwindigkeiten und Perioden, dabei sogar solche, die eine gewisse Zeitlang relativ zu der Erde fast keine Geschwindigkeit aufweisen; trotzdem ist die Aberration auch hier die gleiche.

c) Es gibt sogenannte spektroskopische Doppelsterne; diese können auch mit den besten Fernrohren nicht in einzelne Sterne zerlegt werden, obwohl die Geschwindigkeiten, die sie zueinander haben, teilweise recht erhebliche sind.

Aus diesen Tatsachen ziehen wir notwendigerweise nachstehende zwei Folgerungen:

I. Die Bewegung der Fixsterne hat keinen Einfluß auf die Aberrationserscheinung.

II. Die in der Gleichung (1a) erwähnte Geschwindigkeitsänderung ist nicht die Geschwindigkeitsänderung des Beobachters relativ zum Fixstern; man wird vielmehr zu der Vorstellung gedrängt, diese auf ein Grundsystem zu beziehen.

Diese beiden Sätze mögen im Auge behalten werden, wenn wir jetzt versuchen, die Bradleysche Gleichung allgemein anzuwenden, d. h. also, sie unter unveränderter Definition von $v$ bzw. $\Delta v$ auch auf nahe Entfernungen anzuwenden. Unter der Voraussetzung, daß die Bradleysche Gleichung allgemein gilt, müßte bei einem Berg, den wir in der Ferne sehen, genau die gleiche Aberrationserscheinung auftreten wie beim Fixstern. Mehrfache Experimente in dieser Richtung, zuletzt ausgeführt bei der Beobachtung des Tinzenhorns in Graubünden in einer Entfernung von 27 km von Davos-Wolfgang aus, haben einwandfrei bestätigt, daß hier keine Aberrationserscheinung wahrgenommen wird. Auf Grund dieser Beobachtungen kommen wir zu dem nachstehenden Satz.

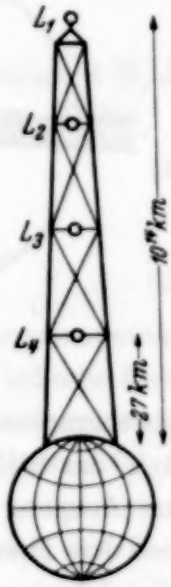


Fig. 2.

III. Ist keine Relativbewegung zwischen Beobachter und dem beobachteten Gegenstand vorhanden, so können keine Aberrationserscheinungen wahrgenommen werden, sofern es sich um nicht allzu weite Entfernungen handelt.

Um den bestehenden Widerspruch noch stärker zu verdeutlichen, möge schließlich ein Beispiel gebracht werden, das diese Gegensätzlichkeiten in sich vereinigt: Auf dem Erdpol wäre ein Turm gebaut (siehe Fig. 2), der so hoch sei, wie weit ein Fixstern von uns entfernt sein mag. Auf seiner Spitze befinde sich eine Lampe $L_1$. Das Licht dieser Lampe würde laut Satz I die

Aberration herbeiführen. Das Licht der Lampe $L_4$ jedoch, die eine Höhe von 27 km besitzt, würde laut Satz III keine Aberration hervorrufen. Selbstverständlich könnten nun noch Lampen da sein, deren Licht z. B. die halbe Aberration des Lichtes der Lampe $L_1$ besitzt. Diese Betrachtungen stehen nicht im Einklang mit den Auffassungen von Bradley, und die Gleichung (1) hat daher keine allgemeine Gültigkeit, man kann nicht mit der erwähnten Formel die Größe der Lichtaberration für jede Lampe berechnen. Ebenso ist die Einsteinsche Relativitätstheorie in ihrer gegenwärtigen Form, die ja eine ähnliche Gleichung für die Aberration wie Bradley aufstellt, nicht allgemein anwendbar; im Gegenteil, sie hat sogar Nachteile gegenüber der älteren Aberrationstheorie, da ja mit der Relativbewegung bei der Aberration der Doppelsterne wenig anzufangen ist. In beiden Gleichungen, sowohl bei Bradley als auch bei Einstein, ist die Entfernung ohne Berücksichtigung geblieben. Im folgenden werden wir versuchen, den bestehenden Widerspruch durch Einfügung dieser Größe zu lösen.

Es erscheint vielleicht zweckmäßig, zunächst an Hand einer Analogie, nämlich der Schallwelle, den Sachverhalt zu verdeutlichen. Als Beispiel möge das Abfeuern eines Geschützes dienen (Fig. 3). Wie die Schallwellen-

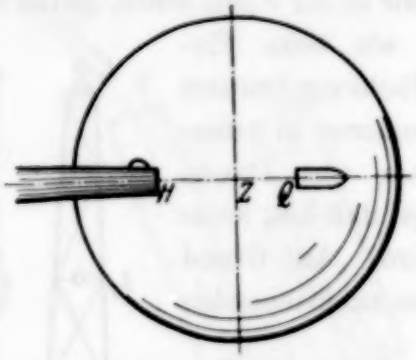



Fig. 3.

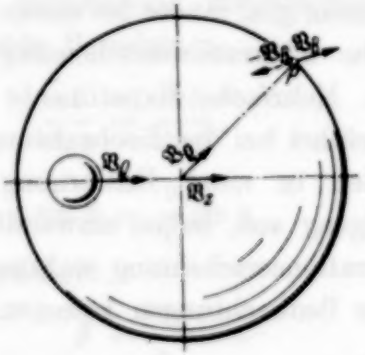


Fig. 4.

photographien zeigen, muß man streng unterscheiden zwischen dem Herde, d. h. der Stelle in der Luft, wo die Schallwelle ihren Ursprung hatte, also am Ausgang des Geschützrohres, und dem Zentrum der Welle, das sich von dem Herde entfernt, aber hinter dem enteilenden Geschoß zurückbleibt. Man könnte noch an ein anderes Beispiel denken, nämlich an die Explosion einer fliegenden Kugel. Die Geschwindigkeit $\mathfrak{B}_P$ des Punktes $P$ der Schallwelle relativ zu einem Beobachter $B$ ist (siehe Fig. 4) hier die vektorielle Summe folgender Geschwindigkeiten: des Zentrums $\mathfrak{B}_Z$, der radialen Ge-

schwindigkeit $\mathfrak{V}_\varrho$ und der Geschwindigkeit des Beobachters $\mathfrak{V}_B$, letztere mit negativem Vorzeichen:

$$\mathfrak{V}_P = \mathfrak{V}_Z + \mathfrak{V}_\varrho - \mathfrak{V}_B. \tag{2}$$

Wenn hier $t = 0$ ist, so wird $\mathfrak{V}_Z = \mathfrak{V}_Q$, d. h. gleich der Geschwindigkeit der Quelle (der Kugel), da ja in diesem Augenblick noch das Zentrum der Schallwelle mit dem Zentrum der Kugel zusammenfällt und beide ja dem Trägheitsgesetz unterworfen sind. Mit der Zeit jedoch wird die Geschwindigkeit $\mathfrak{V}_Z$ abgedämpft, und nach dem bekannten Dämpfungsgesetz können wir die Gleichung dann folgendermaßen schreiben:

$$\mathfrak{V}_Z = \mathfrak{V}_Q e^{-\vartheta t}. \tag{3}$$

Übertragen wir diese Begriffe auf die Verbreitung des Lichtes beispielsweise eines Sternes, so entspricht hier dem Herd der Schallwelle der Sternort des Augenblicks, als das Licht abgesandt wurde, dem Zentrum der Schallwelle das Zentrum der Lichtwelle, und wir erhalten hier die folgende Gleichung:

$$\mathfrak{V}_P = \mathfrak{C} + \mathfrak{V}_Q e^{-\vartheta t} - \mathfrak{V}_B, \tag{4}$$

wobei wir annehmen wollen, daß die Radialgeschwindigkeit des Lichtes $\mathfrak{C}$ und das Dekrement $\vartheta$ konstante Größen seien; man könnte $\vartheta \approx 10^{-3}$ setzen.

Ist $t = 0$, so erhalten wir:

$$\mathfrak{V}_P = \mathfrak{C} + \mathfrak{V}_Q - \mathfrak{V}_B.$$

Da nun $\mathfrak{V}_Q - \mathfrak{V}_B$ nichts anderes ist als die relative Geschwindigkeit $\mathfrak{V}_r$ des Beobachters gegenüber der Quelle, so erhalten wir in diesem Falle:

$$\mathfrak{V}_P = \mathfrak{C} + \mathfrak{V}_r. \tag{4a}$$

Ist dagegen $t = \infty$, so erhalten wir:

$$\mathfrak{V}_P = \mathfrak{C} - \mathfrak{V}_B. \tag{4b}$$

Der Winkel zwischen den Vektoren $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{V}_P$ ist der Aberrationswinkel.

Handelt es sich um eine verhältnismäßig nahe, also z. B. irdische Lichtquelle, so kommt die Gleichung (4a) in Frage. Wir haben hier nur mit der Relativbewegung zwischen dem Beobachter und dem beobachteten Gegenstand zu rechnen. Betrachten wir dagegen einen Fixstern, so kommt die Form (4b) in Betracht: hier ist maßgeblich nur die Bewegung des Beobachters in bezug auf den absoluten Raum.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Meßgerät nicht den gleichen Veränderungen unterworfen sein darf wie der gemessene Gegenstand. Und in der Tat erfüllt die Gleichung (4) diese Forderung.

Eine mit der Aberration verwandte Erscheinung ist der Doppler-Effekt, dessen bekannte Gleichung sich auf Grund der früheren Überlegungen wie folgt ergibt:

Es bewege sich eine Lichtquelle während einer Wellenperiode von der Dauer $\tau$ von dem Herde $H_1$ bis $H_2$ (siehe Fig. 5), wobei die Geschwindigkeit der Quelle $v_Q$ sei; die Zentren der von $H_1$ bzw. $H_2$ ausgehenden Lichtwelle bewegen sich von $H_1$ nach $Z_1$ bzw. von $H_2$ nach $Z_2$, ersteres in einer Zeit $t_1$, letzteres in der Zeit $t_1 - \tau$; dabei ist $t_1$ als die Zeit gedacht, in welcher die Welle vom Herde $H_1$ bis zu dem Beobachter $B$ gelangt. Die Größe $Z_1 Z_2 = d$ ist dann durch die folgende Gleichung bestimmt:

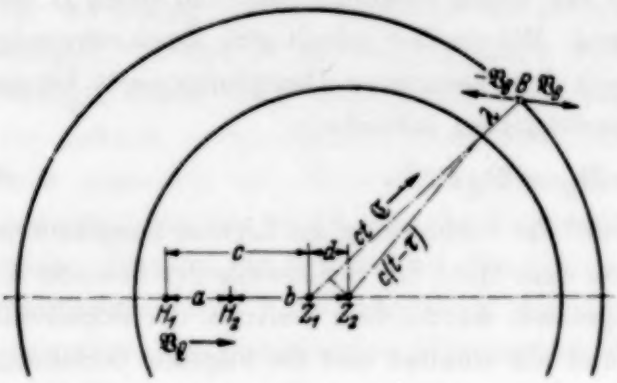



Fig. 5.

$$d = a + b - c,$$

$$d = v_Q \tau + v_Q \int_0^{t_1 - \tau} e^{-\vartheta t}\, dt - v_Q \int_0^{t_1} e^{-\vartheta t}\, dt,$$

oder angenähert:

$$d = v_Q \tau (1 - e^{-\vartheta t_1}),$$

vorausgesetzt, daß die Dauer der Periode $\tau$ sehr klein ist, und daß auch $\tau < t_1$.

Die Wellenlänge $\lambda$ ist laut Fig. 5:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= c\tau - d \cos(\mathfrak{V}_Q \mathfrak{C}), \\ \lambda &= \left\{c - v_Q (1 - e^{-\vartheta t}) \cos(\mathfrak{V}_Q \mathfrak{C})\right\} \tau. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Schwingungszahl $\nu$ ist:

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{c + v_Q e^{-\vartheta t} \cos(\mathfrak{V}_Q \mathfrak{C}) - v_B \cos(\mathfrak{V}_B \mathfrak{C})}{\left\{c - v_Q (1 - e^{-\vartheta t}) \cos(\mathfrak{V}_Q \mathfrak{C})\right\} \tau},$$

woraus sich angenähert ergibt:

$$\nu = \frac{1}{\tau}\left(1 + \frac{v_Q \cos(\mathfrak{V}_Q \mathfrak{C}) - v_B \cos(\mathfrak{V}_B \mathfrak{C})}{c}\right). \tag{6}$$

Fällt $v_Q$ und $v_B$ mit der Richtung $\mathfrak{C}$ zusammen und setzt man $1 : \tau = \nu_0$, so erhalten wir:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_Q - v_B}{c}\right).$$

Da aber $v_Q - v_B$ die Relativgeschwindigkeit $v_r$ des Beobachters in bezug auf die Quelle ist, so wird:

$$v = v_0\left(1 + \frac{v_r}{c}\right),$$

und das ist die bekannte Gleichung des Dopplerschen Effektes, der somit keine Funktion der Zeit ist.

Zum Schluß wollen wir noch die folgende Frage untersuchen: Wie groß ist die Zeitdifferenz zwischen der Latenzzeit der Doppelsterne, wenn der eine mit der Geschwindigkeit $v_1$ sich uns nähert und der andere mit der Geschwindigkeit $v_2$ sich von uns entfernt. Der erste Stern ist dann um die Strecke

$$s_1 = v_1 \int_0^\infty e^{-\vartheta t}\,\mathrm{d}t = \frac{v_1}{\vartheta}$$

uns näher, der zweite um $v_2 : \vartheta$ entfernter. Somit ist der Zeitunterschied

$$\Delta t = \frac{v_1 + v_2}{\vartheta c}.$$

Setzen wir $v_1 = v_2 = 30$ km/sec und $\vartheta = 10^{-3}$, so wird $\Delta t = 0{,}2$ sec. Bewegen sich jedoch die Sterne des Doppelsternes quer zu der Visierlinie, so spaltet sich der Doppelstern um die Größe:

$$s_3 = \frac{v_1 + v_2}{\vartheta},$$

die jedoch derart klein ist, daß sie als eine Aberration nicht wahrgenommen werden kann.

*Zusammenfassung.*

1. Die Aberration des Lichtes ist für ferne Lichtquellen eine andere als für nahe.

2. Sie hängt je nach der Entfernung von der absoluten oder von der relativen Geschwindigkeit des Beobachters ab.

3. Diese beiden Tatsachen führen zu der Annahme, daß die Lichtgeschwindigkeit eine Funktion der Zeit ist.

4. Die Lichtgeschwindigkeit wurde ausgedrückt in der allgemeinen Formel:

$$\mathfrak{B}_P = \mathfrak{C} + \mathfrak{B}_Q e^{-\vartheta t} - \mathfrak{B}_B.$$

5. Auch die Wellenlänge ist eine Funktion der Zeit, jedoch ist die Änderung der Schwingungszahl nach dem Dopplerschen Gesetz unabhängig von der Zeit.

# Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen*).

Von Gerhard Seumel in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

## *1. Einleitung.*

Die nachstehend beschriebenen Versuche stellen eine Fortführung der Versuche dar, die von meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Schiebold in Verbindung mit Herrn Dr. G. Richter, vor einigen Jahren in einer größeren Arbeit: „Studien über den Zugversuch an kristallinen Stoffen“[1]) mitgeteilt wurden. In dieser Arbeit wurde an einer Anzahl zylindrischer Probestäbe aus mehreren Metallen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Stahl usw. und auch an Plastilin die Kontur des Fließkegels, der sich nach Überschreiten der Höchstlast bildet, ausgemessen. Über die Gestalt dieser Konturkurve war schon früher von v. Moellendorff[2]) die Behauptung aufgestellt worden, daß die Fließkegel verschiedener Metalle und Stoffe nach dem Zerreißen unter normalen Bedingungen in dem konvexen Teil eine geometrisch ähnliche Kontur (wahrscheinlich darstellbar durch eine logarithmische Kurve) und in dem am meisten eingeschnürten konkaven Teil ebenfalls eine rein geometrisch bedingte Gestalt (wahrscheinlich darstellbar durch eine Hyperbel) aufweisen. Aus theoretischen Erwägungen folgerte v. Moellendorff weiterhin, daß die logarithmische Kurve nach voller Ausbildung des Fließkegels die Stabachse unter einem Winkel von $45^0$ schneiden sollte.

In der Arbeit von Schiebold und Richter wurden diese Behauptungen durch genaue Messungen, wenigstens für den konvexen Teil, nachgeprüft. Aus ihren Versuchen ergibt sich folgendes Bild: Die Fließkegelkontur von Rundstäben kann in erster Näherung durch eine logarithmische bzw. hyperbolische Kurve dargestellt werden. Wenn man die axiale Entfernung $h$ als Funktion des Radius $r$ darstellt, ergibt sich, daß bei der logarithmischen Kurve innerhalb eines bestimmten Gebietes der Unterschied zwischen gemessenem und berechnetem $h$-Wert kleiner als 1% bleibt, also innerhalb der

*) 1. Teil einer von der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig angenommenen Dissertation.

[1]) E. Schiebold u. G. Richter, Studien über den Zugversuch an kristallinen Stoffen. Mitteilungen der deutschen Materialprüfanstalten, Sonderheft V, S. 68—96, 1929. — [2]) W. v. Moellendorff, Die Gestalt des Fließkegels. Mitteilungen der deutschen Materialprüfanstalten und Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung **41**, 60—62, 1923.

Meßgenauigkeit. Bei der „hyperbolischen" Kurve dagegen sind die Abweichungen größer; sie gehen nach dem einen angeführten Beispiel bis zu 4%. Nach Meinung der Verfasser wird diese größere Abweichung durch die wesentlich größere Empfindlichkeit der $h$-Koordinate infolge der geringen Entfernung, aber auch durch Störungen der nahegelegenen Bruchstelle bedingt. Hier setzen meine eigenen Versuche, genaue Ausmessung des hyperbolischen Teiles des Fließkegels, ein. Zum Unterschied von den bei Schiebold und Richter durchgeführten Versuchen wurde aber nicht nur der Fließkegel im Endzustand untersucht, sondern es wurden eine Anzahl von Messungen von der Ausbildung des Fließkegels an bis zum Bruch durchgeführt. Diese Art der Versuchsführung bezweckte einmal, zu untersuchen, ob die im Anfangszustand der Fließkegelausbildung vorhandene Kontur dieselbe wie bei dem vollausgebildeten Fließkegel ist, oder ob sie sich während der fortschreitenden Einschnürung ändert. Andererseits sollten aber auch diese Messungen im Zwischenzustand dann, wenn sich schon im Anfangszustand eine hyperbolische Kurve als gültig erweisen sollte, wegen der größeren Anzahl der vorhandenen Kurven die Aussage über den Kurvenverlauf besser ermöglichen, als dies bei einer einzelnen Kurve möglich ist.

Seit der Arbeit von Schiebold und Richter ist eine Arbeit von Schapitz[1]) erschienen, die sich mit der Analyse der Einschnürung an Rundstäben beschäftigt. Der Verfasser hat in dieser Arbeit an einer Anzahl von zylindrischen Probestäben aus Kupfer, Flußeisen und verschiedenen Stahlsorten die Konturkurven der zerrissenen Proben ausgemessen. Zur Messung der Durchmesser benutzte er eine Meßuhr, die mittels eines Lineals an dem Stab entlang geführt wurde. Er fand, daß die Konturkurven des konvexen Teiles im Bereich der starken Krümmung gut mit der logarithmischen Näherung zusammenfallen. Dagegen gibt bei ihm die hyperbolische Näherung für den konkaven Teil in der Nähe des Wendepunktes etwas zu kleine Durchmesser. Nach Meinung des Verfassers scheint für den konkaven Teil eine Näherungskurve zweckmäßiger zu sein, „die einen Wendepunkt aufweist und in diesem sowohl wie im Scheitelpunkt in Koordinaten und Steigung übereinstimmend mit der gemessenen Kontur gemacht werden kann"[2]). Leider gibt der Verfasser keine Zahlenwerte an, aus denen man die Größe der Abweichung erkennen könnte. Für die Ausmessung des konkaven Teiles scheint mir auch seine Genauigkeit der Durchmessermessung, die er mit 0,01 mm angibt, zu gering zu sein. Denn wie schon

[1]) E. Schapitz, Versuche zur Analyse der Einschnürung an Zerreißstäben. ZS. f. Phys. **70**, 641 — 661, 1931. — [2]) E. Schapitz, ebenda S. 660.

Schiebold und Richter angeführt hatten, verursachen gerade in diesem Teile sehr kleine Abweichungen in der Durchmessermessung große Fehler in der axialen Koordinate.

### 2. *Material, Form der Probestäbe.*

Benutzt wurden Probestäbe aus Aluminium und Kupfer, das beides freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde[1]). Im ganzen wurden sechs Stäbe untersucht und zwar drei Aluminiumstäbe (Stäbe 1 bis 3) und drei Kupferstäbe (Stäbe 4 bis 6). Die Probestäbe 1 und 2 waren aus derselben Stange gefertigt; eine Analyse ergab einen Aluminiumgehalt von 99,8%. Probestab 3 war aus einem handelsüblichen Reinaluminium unbekannter Herkunft gefertigt. Die Stäbe 4 und 5 wurden aus Walzkupfer, Stab 6 aus Elektrolytkupfer hergestellt. Die Probestäbe wurden als Proportionalrundstäbe mit Gewindeköpfen, Meßlänge 10 $d$, angefertigt. Der Durchmesser $d$ betrug 10 mm. Nach der Fertigstellung wurden alle Stäbe in der üblichen Weise geglüht und genau rund geschliffen.

### 3. *Methodisches.*

*a) Zerreißmaschine.* Zur Belastung diente eine 5 t-Zug-Druck-Prüfmaschine der Firma Louis Schopper[2]). Die Kraftmessung erfolgte durch eine Pendelwaage, die eine große Genauigkeit erlaubt. Der Antrieb geschah entweder mit der Hand oder durch einen Elektromotor über ein stufenlos regelbares Ölgetriebe. Die benutzte Stabform — Stäbe mit Gewinde — bestimmte auch den Bau der Einspannung. Der untere und obere Einspannkopf waren als Kreuzgelenke eingerichtet, so daß die größtmögliche Gewähr für einen axialen Kraftangriff gegeben war. Fig. 1 zeigt die Einspannung mit dem Meßapparat. Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls diente ein Martensscher Spiegelapparat üblicher Bauart.

*b) Die Durchmessermessung.* Wie schon oben gesagt wurde, bestand die Aufgabe darin, eine möglichst genaue Durchmessermessung durchzuführen. Bei der Wahl der Methode war die Forderung zu berücksichtigen, den Probestab während des Versuchs nicht aus der Maschine zu entfernen. Diese Forderung erschien trotz der Erschwerung der Messung nötig, um zu verhindern, daß der Stab nach Ausbildung der Einschnürung, die gegen äußere

---

[1]) Für die kostenlose Überlassung des Materials sind wir für das Aluminium den Vereinigten Aluminium-Werken A.-G. und der Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G., für das Kupfer der Elmore's Metall-Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet. — [2]) Der Firma Louis Schopper, Leipzig, sind wir für die bereitwillige Überlassung der Zerreißmaschine und des Spiegelapparates zu größtem Dank verpflichtet.

Einflüsse besonders empfindlich ist, etwa infolge schiefer Einspannung auf Biegung beansprucht wurde. Das Meßgerät mußte aber dieselben Möglichkeiten besitzen wie bei der Ausmessung des frei beweglichen Stabes, nämlich 1. mußte der Durchmesser an jeder beliebigen Stelle vermessen werden können, da nicht zu erwarten war, daß die Probestäbe genau in der Mitte einschnürten; 2. mußte berücksichtigt werden, daß der Stab während der Dehnung länger wird, und 3. sollte der Durchmesser nicht nur in einer Richtung, sondern noch mindestens in der dazu senkrechten Richtung vermessen werden können. Ein sehr einfaches Gerät verwendete Schapitz in seiner genannten Arbeit; es kam aber für mich nicht in Frage, da die axiale Verschiebung und die Drehung um die Stabachse damit nicht gemessen werden konnten.

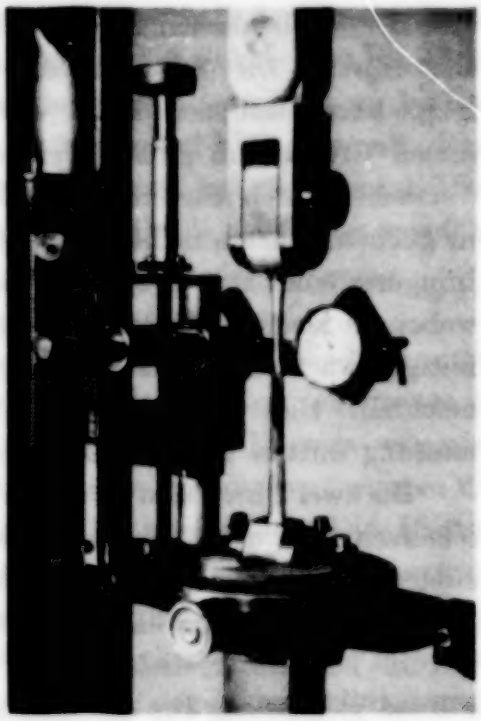


Fig. 1.

Für die Messung standen drei Methoden zur Verfügung. Als erste die direkte Ausmessung der Probestäbe mit dem Meßmikroskop; als zweite die photographische Aufnahme der Stäbe mit nachfolgender Ausmessung der Aufnahmen, und drittens die Ausmessung mittels Meßuhren. Zuerst wurde versuchsweise die als erste genannte Methode ausgeführt, da sie eine große Genauigkeit versprach. Der Bau der Zerreißmaschine erlaubte es, eine nicht allzu komplizierte Apparatur, die den oben erwähnten Bedingungen genügte, zur Messung anzubringen. An die beiden vertikalen Stangen, die den für die Druckversuche vorhandenen Tisch tragen (Fig. 1), wurde eine Traverse abnehmbar befestigt. Die Traverse hatte eine mittlere Öffnung für den unteren Einspannkopf; gleichzeitig waren hier zwei ineinandergestellte Ringe angebracht, von denen der obere auf einem seitlichen Lappen eine Säule trug, längs welcher mittels einer Spindel ein Schlittenbock hoch und tief mit einem Hub von 137 mm bewegt werden konnte. An dem unteren Ring, der zur Justierung auf die Maschinenachse seitlich beweglich war, war noch eine Gradteilung mit $10^0$-Intervall vorhanden. Die axiale Stellung des Schlittenbockes wurde durch einen fest angebrachten

Präzisionsmetallmaßstab gemessen, der mittels Nonius eine Ablesung von 0,05 mm gestattete. Zur Messung mittels der zuerst genannten Methode wurde an dem Schlittenbock ein Meßschlitten mit horizontal verschiebbarem Schlitten angebracht. Auf dem letzteren saß ein Ablesemikroskop mit etwa achtfacher Vergrößerung. Die Ablesung geschah auf 0,01 mm; auf 0,001 mm wurde geschätzt.

Die Probemessungen bestätigten allerdings nicht die gehegten Erwartungen. Die Schwierigkeit wurde hervorgerufen durch die Unmöglichkeit, auf den Rand des Stabes genau einzustellen. Dies hatte seinen Grund zum großen Teil in der Hochglanzpolitur der Stäbe. Alle Versuche, durch Stellung der Beleuchtung die Scharfeinstellung zu ermöglichen, führten nicht zum Ziel. Eine Besserung gelang zwar durch Anbringung einer zum Probestab parallelen Schlitzblende vor dem Objektiv, wobei mit kleiner werdender Schlitzbreite die Schärfe stieg, sich aber gleichzeitig in wachsendem Maße Beugungserscheinungen an dem Stab bemerkbar machten. Diese Methode wurde deshalb wieder verlassen und die Ausmessung mittels zweier Meßuhren vorgenommen.

Die zwei Uhren sind an einem starken Bügel befestigt (siehe Fig. 1), der seinerseits an dem Schlittenbock festgemacht war[1]). Die Verwendung zweier Uhren gegenüber nur einer bot mehrere konstruktive Vorteile; außerdem die Gewähr dafür, daß das Eindrücken der Schneiden vermieden wurde. Die Taster, die eine quer zum Stab verlaufende Schneide hatten, wurden gleichzeitig aus der durch Sperrklinken bewirkten Ruhelage sorgfältig an den Stab herangeführt. Die Skale der Uhren war in $^1/_{100}$ mm eingeteilt. Für meine Zwecke genügte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ mm noch nicht, eine solche auf $^5/_{1000}$ mm war erforderlich. Jede der Uhren wurde deshalb geeicht. Die Eichung wurde mit Hilfe des bei der vorigen Methode benutzten Meßschlittens durchgeführt. Dieser Meßschlitten gehörte zu einem Meßmikroskop und war, da er zum Zwecke des Einbaues auseinandergenommen worden war, auf periodische und fortlaufende Fehler der Meßspindel nach der üblichen Methode[2]) untersucht worden. Mit Hilfe der Fehlerkurve konnte also mittels eines Nonius auf $^1/_{1000}$ mm abgelesen und auf $^{0,5}/_{1000}$ mm geschätzt werden. Auf diesen Meßschlitten wurde der Bügel mit den Meßuhren aufgesetzt; auf der dem Objektiv zugewendeten Seite wurde ein feiner Strich angebracht, die Schneide um $^5/_{1000}$ mm verschoben und der Schlitten so weit bewegt, bis der Strich wieder in das Fadenkreuz kam.

---

[1]) Herrn Institutsmechaniker Lasse sei auch an dieser Stelle für die große Hilfe, die er mir durch die sorgfältige Herstellung der Apparate geleistet hat, gedankt. — [2]) Siehe etwa Handb. d. Phys. Bd. II, S. 87.

Diese Messung wurde für eine Reihe von $^1/_{100}$ mm-Intervallen durchgeführt und zwar für jedes Millimeter; innerhalb eines jeden Millimeters aber für dieselben Intervalle. Jede Einzelmessung wurde dreimal durchgeführt. Die Differenz des Mittels gegen 0,005 mm wurde dann als Fehler dieses Intervalls angesehen. Das Ergebnis der Eichung des 10 mm betragenden Meßbereiches jeder Uhr war folgendes:

1. Der Fehler desselben 0,01 mm-Intervalls innerhalb der verschiedenen Millimeter war nicht konstant, sondern war bei der linken Uhr bei 0 mm kleiner als $^{0,5}/_{1000}$ mm, stieg mit wachsenden Millimeterwerten an bis auf $^{1,5}/_{1000}$ mm bei 4 mm und fiel wieder bis zu 10 mm auf $^{0,7}/_{1000}$ mm ab. Eine ähnliche Art der Fehlerverteilung zeigte sich auch bei der rechten Uhr.

2. Innerhalb eines jeden Millimeters war die Größe der Fehler ungefähr dieselbe; ihre Differenz aber zu gering und nicht eindeutig genug.

Nach diesem Ergebnis wurde eine Eichkurve aufgestellt.

Als dritte Methode wurde noch die photographische Methode benutzt. Es wurde eine $9 \times 12\,\mathrm{cm}^2$-Kamera benutzt, die auf einem Arm des Traversenringes befestigt wurde. Die Entfernung Probestab—Kamera war also immer dieselbe. Um kontrastreiche Aufnahmen zu erhalten, wurden die Stäbe außer mit Lampen noch mit Blitzlicht beleuchtet. Die Platten selbst wurden auf dem schon oben erwähnten Meßmikroskop ausgemessen. Dabei wurde jede Messung dreimal wiederholt und das Mittel gebildet.

*c) Die Genauigkeit der Messung.* Die Genauigkeit hängt von mehreren Faktoren ab. Der eine Faktor, die Genauigkeit der Uhren selbst, wurde oben bei ihrer Eichung schon besprochen. Der zweite Faktor ist der Einfluß der Textur, der sich bei den Aluminiumstäben besonders bemerkbar machte. Ich beobachtete nach Ätzung dieser Stäbe, daß dünne, zur Stabachse parallele Linien, die über die ganze Oberfläche verteilt waren, einheitlich aufleuchteten; ein Zeichen dafür, daß längs dieser Linien eine Regelung der Kristallite stattgefunden hat. Diese Linien treten zum großen Teil mit wachsender Ausbildung der Einschnürung immer mehr als Grad hervor. Die Folge davon ist, daß der Durchmesser zu groß gemessen wird. Es wurde versucht, mit dem Mikroskop die Größe dieser Gradbildung zu messen. Sie nimmt mit wachsender Verformung zu und steigt nach den Messungen, die an mehreren Stäben und Stellen bei verschiedenen Belastungen vorgenommen wurden, bis zu 0,08 mm an. Am stärksten tritt diese Erscheinung bei dem Stab 3 auf; wesentlich schwächer bei den Stäben 1 und 2. Bei den Messungen kurz nach Überschreiten des Höchstlastpunktes tritt diese Erscheinung noch nicht merkbar auf. Die Tatsache, daß die Durchmesser in dem konkaven Teil etwas zu groß gemessen werden, spielt für die Fol-

gerungen, die aus den Versuchen gezogen werden, jedoch keine Rolle, wie sich bei der Besprechung der Versuche zeigen wird. Die dritte Ursache für die Entstehung von Fehlern ist schließlich die Zerrüttung des Gefüges, die natürlich mit wachsender Verformung größer wird, die aber im Gegensatz zur Gratbildung bei den Kupferstäben mehr hervortritt. Zahlenmäßig läßt sich die Zerrüttung des Gefüges nicht fassen. Ihre unregelmäßige Verteilung über die Oberfläche ermöglicht es aber, durch Mittelwertbildung über die Messungen nach mehreren Azimuten den dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren.

### *4. Eine für die Auswertung der Versuche nötige Rechnung.*

Die Formeln für die Konturkurven sind schon von v. Moellendorff[1]) aufgestellt worden; von Schiebold und Richter[2]) ist die Prüfung der logarithmischen Kurve mit Hilfe der Untersuchung des Differentialquotienten als Funktion des Radius hinzugefügt worden. Die Formel für die logarithmische Kurve lautet (siehe Fig. 2):

$$h = -r_l \cdot \operatorname{ctg} \tau_{IV} \cdot \ln\left(1 - \frac{r}{r_l}\right) + h_0. \qquad (1)$$

Dabei ist die Stelle engster Einschnürung als Nullpunkt für die $h$-Achse genommen worden. Es bedeutet in der Formel $r_l$ denjenigen Radius, dem sich die logarithmische Kurve mit wachsendem $h$ asymptotisch nähert; $\tau_{IV}$ ist der Winkel, den die Kurve im Schnittpunkt mit der $h$-Achse mit dieser bildet; $h_0$ ist die Strecke, die die Kurve auf der $h$-Achse infolge der Wahl des Nullpunktes abschneidet. Die Wahl der Bezeichnung ist dieselbe wie in der Arbeit von Schiebold und Richter.

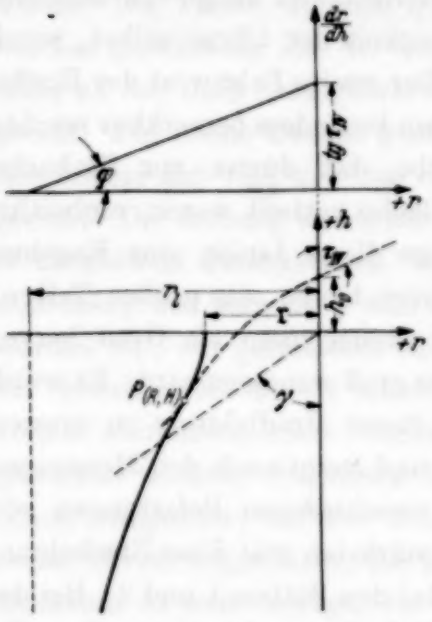


Fig. 2.

Die Formel für die Hyperbel heißt (mit demselben Nullpunkt):

$$\frac{r^2}{\mathfrak{r}^2} - \frac{h^2}{\mathfrak{r}^2 \operatorname{ctg}^2 \gamma} = 1. \qquad (2)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{r}$ den Radius an der Stelle der engsten Einschnürung; $\gamma$ ist der Winkel der Asymptote mit der $h$-Achse.

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 496. — [2]) Siehe Fußnote 1, S. 496.

Trägt man die reziproken Differentialquotienten der logarithmischen Kurve als Funktion des Radius $r$ auf, so erhält man eine Gerade, die die $r$-Achse in dem Punkt $r = r_l$ und die $dr/dh$-Achse in dem Punkt $dr/dh = \operatorname{tg} \tau_{IV} = -r_l \cdot \operatorname{tg} \varphi$ schneidet, wobei $\varphi$ der Neigungswinkel der Geraden ist.

Die beiden Kurven, die logarithmische und die hyperbolische, sind nicht unabhängig voneinander. Wenn nämlich die Konstanten der logarithmischen Kurve — $h_0$, $r_l$ und $\tau_{IV}$ — und dazu der Radius der engsten Einschnürung, $\mathfrak{r}$, bekannt sind, läßt sich $\gamma$ berechnen. Diese genannten vier Konstanten ergeben sich aber aus dem Versuch. Die Festlegung von $\gamma$ bedeutet, daß sich die Kurven in einem bestimmten Punkt $P$ mit den Koordinaten $R$ und $H$ (siehe Fig. 2) berühren. Die rechnerische Durchführung führt zu den folgenden zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{ctg} \gamma &= +r_l \cdot \operatorname{ctg} \tau_{IV} \frac{\sqrt{r^2 - \mathfrak{r}^2}}{r \cdot (r_l - r)}, \\ \operatorname{ctg} \gamma &= -r_l \cdot \operatorname{ctg} \tau_{IV} \cdot \ln \frac{r_l - r}{r_l} + \frac{h_0}{\sqrt{r^2 - \mathfrak{r}^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Der in der Formel auftretende Logarithmus gestattet nur eine graphische Lösung, die in zwei Schritten erfolgte. Zunächst wurde die Lage von $\gamma$ und $R$ ungefähr bestimmt und in einem zweiten Schritt genügend weit eingeengt.

### 5. *Versuche.*

*a) Allgemeines.* Der Versuchsvorgang war bei allen Probestäben derselbe. Zuerst wurde mit dem Martensschen Spiegelapparat der Elastizitätsmodul gemessen. Dann wurden die Stäbe bis kurz über den Höchstlastpunkt mit konstanter Geschwindigkeit belastet und entlastet. Bei den noch folgenden drei bis fünf Belastungen wurde nach Erreichung der jeweiligen Höchstlast der Stab noch so lange gedehnt, bis die Last um etwa 100 kg gefallen war. Die Ausmessung der Fließkegelkontur erfolgte nach jeder Entlastung. Die Belastung bis zur absoluten Höchstlast geschah mit Motorantrieb, bei den weiteren Belastungen mit der Hand. Die Konstanz der Geschwindigkeit war im ersten Fall leicht zu erreichen.

1. *Die Aluminiumstäbe* (Nr. 1 bis 3). Bei den Aluminiumstäben wurden sechs Belastungen durchgeführt und vermessen. Die Durchmessermessung erfolgte mit Hilfe der Meßuhren. Das axiale Meßintervall betrug für den konvexen Teil 0,25 mm und für den konkaven Teil 0,1 mm. Daneben wurde auch noch der zylindrische Teil mit einem Intervall von 1 mm ausgemessen. Die Messung erfolgte nicht nur in einer Richtung, sondern bei

den Stäben 1 und 2 in sechs Richtungen — unter 0, 60, 120, 150, 210 und 270° — und bei dem Stab 3 in zwei zueinander senkrechten Richtungen.

2. *Die Kupferstäbe* (Nr. 4 bis 6). Bei diesen Stäben wurden vier Belastungen durchgeführt und vermessen. Die Messung erfolgte hier auf photographischem Wege; und zwar wurden die Aufnahmen in zwei zueinander senkrechten Richtungen gemacht. Die Platten wurden, wie schon erwähnt wurde, unter dem Meßmikroskop vermessen und zwar mit denselben axialen Meßintervallen wie bei den Aluminiumstäben. Jede Messung wurde dreimal wiederholt; dabei wurden $^1/_{1000}$ mm abgelesen und mit Hilfe der Eichkurve korrigiert.

*b) Auswertung.* Bei der Messung mit den Uhren wurde zunächst auf Durchmesser umgerechnet und dann das Mittel aus den verschiedenen Richtungen gebildet; bei den Kupferstäben konnte sogleich gemittelt werden. Sodann wurden die Werte in Millimeterpapier eingetragen und die Konstanten $r_l$, $\tau_{IV}$, $h_0$ und $\gamma$ bestimmt. Danach konnten die $h$-Werte der berechneten Kurven mit denen der gemessenen Kurven im konvexen und konkaven Teil verglichen werden.

Zur Bestimmung von $r_l$ und $\tau_{IV}$ kam die in der Arbeit von Schiebold und Richter angegebene Methode, $\mathrm{d}r/\mathrm{d}h$ als Funktion von $r$ darzustellen, zur Anwendung, da sie auf elegante Art die Konstanten liefert. Diese $\mathrm{d}r/\mathrm{d}h$-Kurve wurde für jede einzelne Belastung und für den unteren und oberen Teil der Kurve getrennt gezeichnet. Die Berechnung der Differentialquotienten $\mathrm{d}r/\mathrm{d}h$ erfolgte nach der Formel

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}h} = \frac{1}{\Delta h} \cdot \frac{\Delta r_+ + \Delta r_-}{2}.$$

Das $h$-Intervall wurde in den meisten Fällen zu $h = 0{,}5$ mm gewählt. Das hat einmal den Vorteil, daß sich die $\mathrm{d}r/\mathrm{d}h$-Werte auch für die großen Werte von $r$ noch in der letzten Stelle genügend unterscheiden, zum anderen aber ist die Auswertung besonders bequem, da in diesem Falle der Differentialquotient gleich der Differenz der betreffenden Radien ist. Nur für einige erste Belastungen wurde das $h$-Intervall wegen der zu geringen Unterschiede der Radien größer gewählt. Dies wurde in den Tabellen besonders angemerkt.

Während sich $r_l$ aus dem Diagramm sicher bestimmen läßt, da sich in der Nähe des Schnittpunktes der Geraden mit der $r$-Achse die $\mathrm{d}r/\mathrm{d}h$-Werte häufen, ist die Bestimmung des Neigungswinkels $\varphi$ und damit von $\tau_{IV}$ reichlich unsicher. Es ließen sich meist mehrere Lagen der Geraden angeben, von denen man gleicherweise behaupten konnte, daß sie sich gut an die gemessenen Punkte anschmiegten. Unter diesen Lagen läßt sich aber leicht

auf die in den folgenden Zeilen angegebene Weise eine Auswahl treffen. Dazu benutze ich die mit Hilfe von $\tau_I$ und $\tau_{IV}$ gefundenen Werte der Konstanten $h_0$. Wenn der Winkel richtig bestimmt ist, liegen die Werte für $h_0$, als Funktion von $h$ aufgefaßt, auf einer zur Abszisse parallelen Geraden. Ein falscher Wert von $\tau_{IV}$ ist dagegen durch eine mehr oder weniger starke Neigung dieser Geraden zu erkennen. Den richtigen Wert für $\tau_{IV}$ finde ich dann, indem ich die Gerade so drehe, daß sie parallel zur $h$-Achse läuft. Auf diese Weise wurden die sämtlichen 60 $dr/dh$-Kurven korrigiert. Als Beispiel sei die Korrektur der unteren Kurve der dritten Belastung von Stab 3 angegeben. Fig. 3a zeigt die Darstellung der Funktion $dr/dh = f(r)$. Die zuerst als richtig angenommene Lage der Geraden ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Ihr entspricht in der Darstellung der Funktion $h_0 = f(h)$ (Fig. 3b) ebenfalls die gestrichelte Gerade. Die richtige Lage der Geraden in beiden Diagrammen ist durch die ausgezogenen Linien gegeben. Zur Berechnung des richtigen $h_0$-Wertes wurde das Mittel aus möglichst vielen Kurvenpunkten genommen.

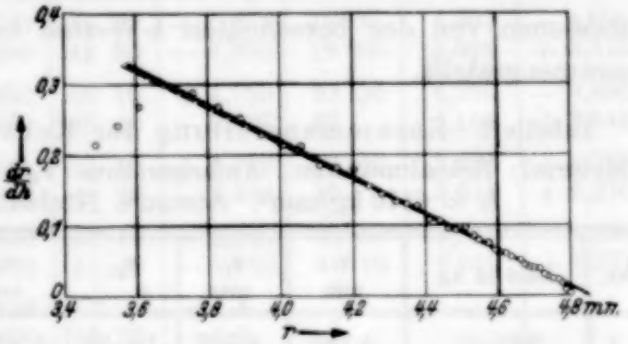


Fig. 3a.

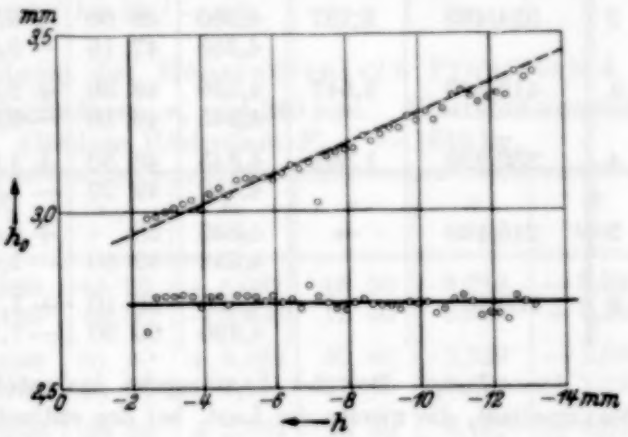


Fig. 3b.

Die Korrektur der $h_0$-Werte war in den überaus meisten Fällen wesentlich geringer als in dem hier angeführten, zur Veranschaulichung besonders günstigen Beispiel. Eine größere Veränderung der Lage der Geraden in der $dr/dh$-Kurve war aber für alle ersten Belastungen nötig. Dies ist durch die geringe Einschnürung und den damit verbundenen geringen Unterschied der $dr/dh$-Werte erklärlich.

Nachdem die Werte für $\tau_{IV}$ korrigiert waren, wurde auf graphischem Wege der Winkel $\gamma$ und die Koordinaten $R$ und $H$ des Berührpunktes $P$ bestimmt. Dann wurden für alle Stäbe und Belastungen die logarithmische

und hyperbolische Kurve berechnet und die berechneten und gemessenen Kurvenpunkte in Millimeterpapier eingetragen. Für die fünften und sechsten Belastungen bei den Stäben 1 bis 3 konnten allerdings aus einem unten noch näher zu besprechenden Grund die Kurven nicht berechnet werden. Für den Stab 1 wurde für jede einzelne Belastung die Abweichung der gemessenen von den berechneten $h$-Werten bestimmt und in Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 1.
Material: Reinaluminium. Anfangsradius: $r_0 = 4{,}948$ mm. Elastizitätsmodul: $E = 6570$ kg/mm². Absolute Höchstlast: $P_{max} = 527$ kg.

| Nr. | Last in kg | $t$ mm | $r_l$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 525/— | 4,186 | 4,505 | 14 30 | + 44,68 | 8 30 | 4,213 | — 3,20 |
| | | | 4,540 | 15 30 | — 38,51 | 7 45 | 4,228 | + 4,33 |
| 2 | 514/430 | 3,137 | 4,360 | 46 50 | + 3,772 | 28 30 | 3,444 | — 2,623 |
| | | | 4,355 | 47 15 | — 3,520 | 27 15 | 3,470 | + 2,874 |
| 3 | 416/340 | 2,547 | 4,350 | 48 30 | + 2,390 | 37 50 | 2,922 | — 1,890 |
| | | | 4,345 | 49 10 | — 2,318 | 37 20 | 2,930 | + 1,900 |
| 4 | 330/230 | 1,892 | 4,345 | 48 50 | + 1,684 | 48 30 | 2,190 | — 0,975 |
| | | | 4,340 | 49 20 | — 1,560 | 46 10 | 2,244 | + 1,160 |
| 5 | 218/170 | — | 4,335 | 50 | + 1,4 | — | — | — |
| | | | 4,335 | 49 50 | — 1,4 | — | — | — |
| 6 | 160/80 | — | 4,330 | 50 10 | + 1,1 | — | — | — |
| | | | 4,330 | 50 20 | — 1,1 | — | — | — |

*Anmerkung.* Bei der Lastangabe bedeutet die erste Zahl die erreichte Maximallast, die zweite die Last, bei der entlastet wurde. Bei jeder Belastung gilt die obere Zeile für den unteren, die untere Zeile für den oberen Teil.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 2.
Material: Reinaluminium. Anfangsradius $r_0 = 4{,}888$ mm. Elastizitätsmodul: $E = 6530$ kg/mm². Absolute Höchstlast: 476 kg.

| Nr. | Last in kg | $t$ mm | $r_l$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 462,5/452 | 3,784 | 4,390 | 39 20 | + 7,665 | 13 40 | 3,991 | — 5,185 |
| | | | 4,320 | 42 40 | — 6,418 | 12 30 | 3,993 | + 5,742 |
| 2 | 446/380 | 2,989 | 4,350 | 46 20 | + 3,129 | 27 | 3,372 | — 3,081 |
| | | | 4,270 | 48 40 | — 3,135 | 30 | 3,322 | + 2,520 |
| 3 | 363/263 | 2,170 | 4,330 | 47 50 | + 1,860 | 39 30 | 2,584 | — 1,702 |
| | | | 4,260 | 49 10 | — 1,900 | 42 10 | 2,525 | + 1,415 |
| 4 | 247/170 | — | 4,320 | 48 10 | + 1,5 | — | — | — |
| | | | 4,250 | 49 30 | — 1,4 | — | — | — |
| 5 | 122/70 | — | 4,300 | 49 50 | + 1,0 | — | — | — |
| | | | 4,220 | 50 40 | — 0,8 | — | — | — |

Tabelle 3. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 3.
Material: Reinaluminium. Anfangsradius: $r_0 = 4{,}960$ mm. Elastizitätsmodul: $E = 6870$ kg/mm². Absolute Höchstlast $P_{max} = 780$ kg.

| Nr. | Last in kg | $\tau$ mm | $r_l$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 780/— | 4,144 | 4,870 | 45 50 | + 6,691 | 18 30 | 4,367 | — 4,092 |
| | | | 4,860 | 42 30 | — 8,200 | 19 30 | 4,325 | + 3,510 |
| 2 | 736/706 | 3,875 | 4,850 | 49 10 | + 4,750 | 23 50 | 4,170 | — 3,490 |
| | | | 4,860 | 46 40 | — 5,327 | 23 | 4,155 | + 3,543 |
| 3 | 692/600 | 3,243 | 4,855 | 51 40 | + 2,732 | 32 40 | 3,686 | — 2,733 |
| | | | 4,840 | 49 20 | — 3,444 | 35 | 3,611 | + 2,270 |
| 4 | 576/375 | 2,537 | 4,840 | 52 10 | + 2,220 | 46 50 | 2,880 | — 1,375 |
| | | | 4,820 | 51 40 | — 1,869 | 41 10 | 3,019 | + 1,871 |
| 5 | 324/150 | — | 4,830 | 53 | + 1,4 | — | — | — |
| | | | 4,800 | 52 25 | — 1,6 | — | — | — |
| 6 | 140/40 | — | 4,830 | 54 25 | + 1,0 | — | — | — |
| | | | 4,800 | 53 50 | — 1,0 | — | — | — |

Tabelle 4. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 4.
Material: Walzkupfer. Anfangsradius: $r_0 = 4{,}940$ mm. Elastizitätsmodul: $E = 11010$ kg/mm². Absolute Höchstlast $P_{max} = 1610$ kg.

| Nr. | Last in kg | $\tau$ mm | $r_l$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1570/— | 3,640 | 4,060 | 48 20 | + 6,081 | 15 50 | 3,786 | — 3,630 |
| | | | 4,120 | 45 50 | — 5,408 | 12 40 | 3,836 | + 5,240 |
| 2 | 1500/1330 | 3,100 | 4,050 | 51 40 | + 3,489 | 30 40 | 3,339 | — 2,080 |
| | | | 4,100 | 51 20 | — 3,151 | 27 40 | 3,394 | + 2,620 |
| 3 | 1310/1220 | 2,908 | 4,040 | 53 50 | + 2,762 | 35 30 | 3,181 | — 1,810 |
| | | | 4,080 | 50 50 | — 2,905 | 33 30 | 3,197 | + 1,990 |
| 4 | 1210/1000 | 2,460 | 4,030 | 56 10 | + 1,617 | 40 10 | 2,885 | — 1,740 |
| | | | 4,060 | 54 50 | — 1,843 | 41 40 | 2,819 | + 1,540 |

Tabelle 5. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 5.
Material: Walzkupfer. Anfangsradius: $r_0 = 4{,}940$. Elastizitätsmodul: $E = 11070$ kg/mm². Absolute Höchstlast: $P_{max} = 1650$ kg.

| Nr. | Last in kg | $\tau$ mm | $r_l$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1625/— | 4,127 | 4,640 | 31 | +14,537 | 12 30 | 4,232 | — 4,210 |
| | | | 4,600 | 36 10 | —11,660 | 12 20 | 4,258 | + 4,700 |
| 2 | 1550/1525 | 3,881 | 4,620 | 39 30 | + 8,241 | 18 50 | 4,065 | — 3,540 |
| | | | 4,520 | 46 20 | — 7,421 | 20 10 | 4,040 | + 3,050 |
| 3 | 1230/1190 | 3,208 | 4,590 | 49 | + 3,851 | 37 20 | 3,443 | — 1,630 |
| | | | 4,500 | 53 40 | — 2,618 | 32 50 | 3,567 | + 2,460 |
| 4 | 1115/1050 | 2,965 | 4,57 | 50 40 | + 3,210 | 38 50 | 3,249 | — 1,680 |
| | | | 4,49 | 55 | — 2,190 | 36 40 | 3,358 | + 2,150 |

Tabelle 6. Zusammenstellung der Konstanten von Probestab 6. Material: Elektrolytkupfer. Anfangsradius: $r_0 = 4{,}930$. Elastizitätsmodul: $E = 9510\ \mathrm{kg/mm^2}$. Absolute Höchstlast: $P_{max} = 1630\ \mathrm{kg}$.

| Nr. | Last in kg | t mm | $r_I$ mm | $\tau_{IV}$ ° ′ | $h_0$ mm | $\gamma$ ° ′ | $R$ mm | $H$ mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1430/— | 3,455 | 4,250 | 44 20 | + 5,910 | 23 10 | 3,648 | — 2,740 |
| | | | 4,220 | 44 50 | — 5,623 | 22 40 | 3,649 | + 2,830 |
| 2 | 1410/1350 | 3,226 | 4,230 | 47 50 | + 4,415 | 30 20 | 3,444 | — 2,040 |
| | | | 4,200 | 49 | — 3,678 | 25 40 | 3,511 | + 2,880 |
| 3 | 1280/1150 | 2,833 | 4,200 | 51 50 | + 2,787 | 37 40 | 3,125 | — 1,700 |
| | | | 4,190 | 51 | — 2,646 | 33 20 | 3,174 | + 2,160 |
| 4 | 970/910 | 2,486 | 4,180 | 54 25 | + 1,890 | 40 | 2,871 | — 1,700 |
| | | | 4,160 | 55 25 | — 2,083 | 42 30 | 2,812 | + 1,450 |

### 6. *Ergebnisse.*

Dazu vergleiche man die Konturkurven des Stabes 1 in Fig. 4 und die Tabellen 1 bis 8. In der Figur bedeuten die Kreuze die gemessenen Punkte;

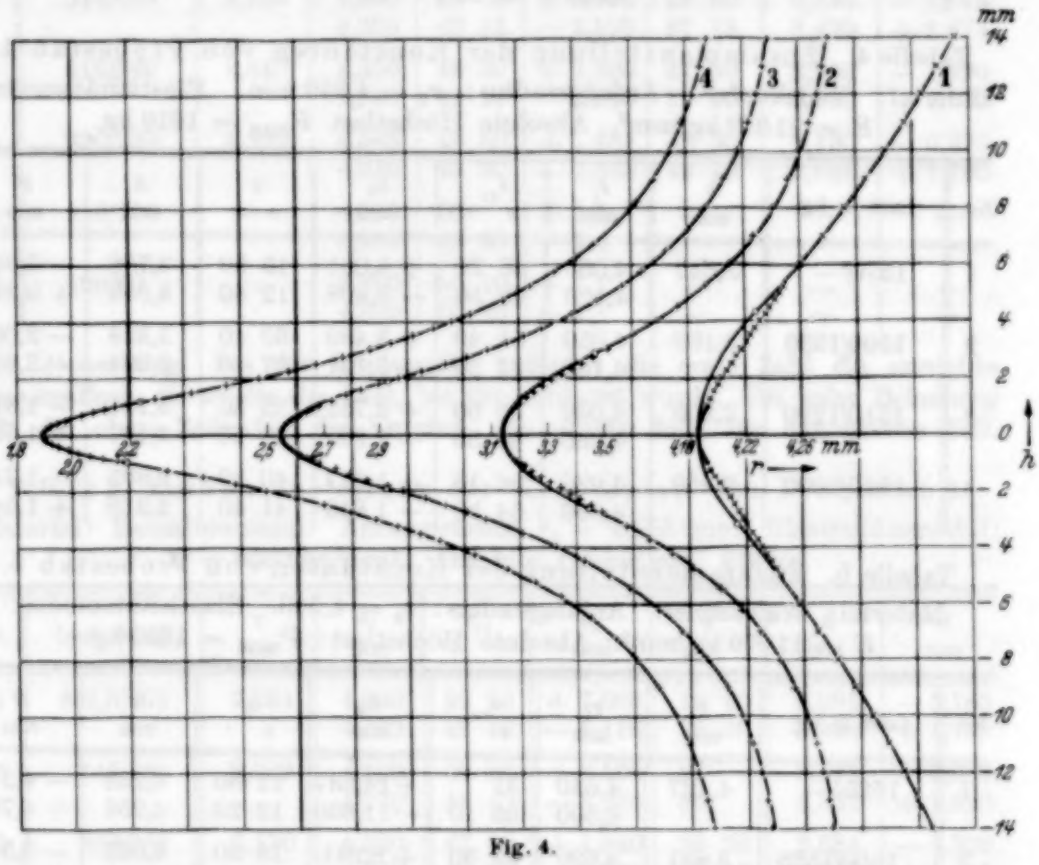



Fig. 4.

die ausgezogenen Linien sind die berechneten Konturkurven[1]). Die mit einem Kreis versehenen Kurvenpunkte sind die Berührpunkte der logarith-

[1]) Die übrigen Stäbe bieten nichts Neues. Von einer Wiedergabe der Konturkurven und Zahlenwerte wurde deshalb abgesehen.

Tabelle 7.

Zusammenstellung der Differentialquotienten und der Fehler der gemessenen gegenüber der berechneten Konturkurve für die erste Belastung des Probestabes 1.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ $\Delta h = 1{,}5$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| — 15,00 | 4,3570 | — 15,070 | — 0,070 | — 0,46 | 0,0084 |
| 14,00 | 3485 | 14,095 | — 0,095 | — 0,67 | 0,0095 |
| 13,00 | 3390 | 13,063 | — 0,063 | — 0,48 | 0,0101 |
| 12,00 | 3295 | 12,089 | — 0,089 | — 0,74 | 0,0106 |
| 11,75 | 3271 | 11,851 | — 0,107 | — 0,85 | |
| 50 | 3243 | 577 | — 0,077 | — 0,66 | 0,0108 |
| 25 | 3215 | 308 | — 0,058 | — 0,51 | |
| 11,00 | 3190 | 11,074 | — 0,074 | — 0,64 | 0,0110 |
| 10,75 | 3161 | 10,803 | — 0,053 | — 0,49 | |
| 50 | 3134 | 553 | — 0,053 | — 0,50 | 0,0114 |
| 25 | 3107 | 309 | — 0,059 | — 0,57 | 0,0116 |
| 10,00 | 3080 | 10,067 | — 0,067 | — 0,66 | 0,0117 |
| 9,75 | 3050 | 9,805 | — 0,055 | — 0,56 | 0,0115 |
| 50 | 3018 | 528 | — 0,028 | — 0,29 | 0,0117 |
| 25 | 2985 | 9,243 | + 0,007 | + 0,08 | 0,0118 |
| 9,00 | 2954 | 8,984 | + 0,016 | + 0,18 | 0,0121 |
| 8,75 | 2922 | 719 | + 0,031 | + 0,36 | 0,0125 |
| 50 | 2893 | 480 | + 0,020 | + 0,24 | 0,0127 |
| 25 | 2870 | 8,295 | — 0,045 | — 0,54 | 0,0129 |
| 8,00 | 2840 | 8,057 | — 0,057 | — 0,71 | 0,0128 |
| 7,75 | 2806 | 7,791 | — 0,041 | — 0,53 | 0,0127 |
| 50 | 2771 | 518 | — 0,018 | — 0,24 | 0,0127 |
| 25 | 2733 | 7,231 | + 0,019 | + 0,26 | 0,0129 |
| 7,00 | 2698 | 6,966 | + 0,034 | + 0,49 | 0,0128 |
| 6,75 | 2663 | 710 | + 0,040 | + 0,59 | 0,0130 |
| 50 | 2633 | 492 | + 0,008 | + 0,12 | 0,0132 |
| 25 | 2605 | 289 | — 0,039 | — 0,62 | 0,0132 |
| 6,00 | 2572 | 6,055 | — 0,055 | — 0,91 | 0,0130 |
| 5,75 | 2545 | 5,867 | — 0,117 | — 2,0 | 0,0129 |
| 50 | 2510 | 624 | — 0,124 | — 2,2 | 0,0129 |
| 25 | 2480 | 419 | — 0,169 | — 3,1 | 0,0128 |
| 5,00 | 2445 | 5,182 | — 0,182 | — 3,5 | 0,0129 |
| 4,75 | 2410 | 4,948 | — 0,198 | — 4,0 | |
| 50 | 2380 | 752 | — 0,252 | — 5,3 | |
| 25 | 2347 | 533 | — 0,283 | — 6,2 | |
| 4,00 | 2310 | 295 | — 0,295 | — 6,9 | |
| 3,75 | 2280 | 4,106 | — 0,356 | — 8,7 | |
| 50 | 2245 | 3,888 | — 0,388 | — 10,0 | |
| 3,20 | 4,2205 | 3,639 | — 0,439 | — 12,1 | |

Fortsetzung der Tabelle 7. Konkaver Teil.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % |
|---|---|---|---|---|
| — 3,20 | 4,2205 | — 3,597 | — 0,397 | — 11,0 |
| 3,00 | 2175 | 858 | — 0,859 | — 22,1 |
| 2,75 | 2147 | 279 | — 729 | — 22,2 |

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % |
|---|---|---|---|---|
| 2,50 | 4,2113 | — 3,076 | — 0,576 | — 18,7 |
| 25 | 2080 | 2,873 | — 623 | — 21,8 |
| 2,00 | 2047 | 647 | — 647 | — 24,4 |
| 1,75 | 2015 | 240 | — 659 | — 27,4 |
| 50 | 1985 | 2,165 | — 665 | — 30,6 |
| 25 | 1951 | 1,842 | — 592 | — 32,1 |
| 1,00 | 1928 | 581 | — 581 | — 36,6 |
| 0,90 | 1917 | 464 | — 564 | — 38,5 |
| 80 | 1907 | 318 | — 518 | — 39,4 |
| 70 | 1897 | 157 | — 457 | — 39,5 |
| 60 | 1889 | 1,035 | — 435 | — 42,0 |
| 50 | 1882 | 0,896 | — 396 | — 44,2 |
| 40 | 1873 | 668 | — 268 | — 40,0 |
| 30 | 1870 | 598 | — 298 | — 49,7 |
| 20 | 1865 | 423 | — 223 | — 52,6 |
| — 0,10 | 1863 | — 0,299 | — 199 | — 66,6 |
| 0 | 1860 | — | — | — . |
| + 0,10 | 1863 | + 0,327 | — 227 | — 69,6 |
| 20 | 1864 | 400 | — 200 | — 50,0 |
| 30 | 1869 | 611 | — 311 | — 50,3 |
| 40 | 1874 | 766 | — 366 | — 47,8 |
| 50 | 1882 | 0,879 | — 379 | — 43,1 |
| 60 | 1891 | 1,155 | — 555 | — 48,0 |
| 70 | 1898 | 285 | — 585 | — 45,5 |
| 80 | 1907 | 442 | — 642 | — 44,5 |
| 0,90 | 1918 | 599 | — 699 | — 43,7 |
| 1,00 | 1928 | 1,728 | — 728 | — 42,1 |
| 25 | 1953 | 2,039 | — 789 | — 38,6 |
| 50 | 1980 | 308 | — 808 | — 35,2 |
| 75 | 2010 | 592 | — 842 | — 35,2 |
| 2,00 | 2040 | 2,827 | — 827 | — 29,2 |
| 25 | 2071 | 3,071 | — 821 | — 26,8 |
| 50 | 2104 | 297 | — 797 | — 24,1 |
| 75 | 2140 | 531 | — 781 | — 22,1 |
| 3,00 | 2170 | 722 | — 722 | — 19,4 |
| 25 | 2208 | 3,951 | — 701 | — 17,7 |
| 50 | 2240 | 4,123 | — 623 | — 15,1 |
| 75 | 2273 | 300 | — 550 | — 12,8 |
| 4,00 | 2310 | 488 | — 488 | — 10,9 |
| + 4,33 | 4,2354 | + 4,708 | — 0,378 | — 8,0 |

Fortsetzung der Tabelle 7. Oberer Teil der konvexen Kurve.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ $\Delta h = 1{,}5$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| + 15,00 | 4,3820 | + 15,199 | — 0,199 | — 1,31 | 0,0100 |
| 14,00 | 3712 | 14,141 | — 141 | — 1,0 | 0110 |
| 13,00 | 3580 | 12,936 | + 064 | + 0,49 | 0120 |
| 12,00 | 3467 | 11,972 | + 028 | + 0,23 | 0127 |
| 11,75 | 3435 | 711 | + 039 | + 0,33 | |
| 50 | 3410 | 509 | — 099 | — 0,08 | 0123 |

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ $\Delta h = 1{,}5$ mm |
|---|---|---|---|---|---|
| + 11,25 | 4,3370 | + 11,191 | + 0,059 | + 0,53 | |
| 11,00 | 3340 | 10,957 | + 043 | + 0,39 | 0,0130 |
| 10,75 | 3310 | 726 | + 024 | + 0,22 | |
| 50 | 3274 | 437 | + 063 | + 0,60 | 0134 |
| 25 | 3240 | 10,196 | + 054 | + 0,54 | 0135 |
| 10,00 | 3205 | 9,939 | + 061 | + 0,61 | 0140 |
| 9,75 | 3171 | 693 | + 057 | + 0,59 | 0139 |
| 50 | 3140 | 473 | + 027 | + 0,28 | 0141 |
| 25 | 3100 | 9,193 | + 057 | + 0,62 | 0143 |
| 9,00 | 3064 | 8,945 | + 055 | + 0,61 | 0146 |
| 8,75 | 3030 | 714 | + 036 | + 0,41 | 0147 |
| 50 | 2990 | 447 | + 053 | + 0,62 | 0148 |
| 25 | 2953 | 8,201 | + 049 | + 0,60 | 0149 |
| 8,00 | 2916 | 7,963 | + 037 | + 0,47 | 0157 |
| 7,75 | 2880 | 731 | + 019 | + 0,25 | 0153 |
| 50 | 2835 | 448 | + 052 | + 0,70 | 0153 |
| 25 | 2800 | 7,231 | + 019 | + 0,26 | 0159 |
| 7,00 | 2762 | 6,998 | + 002 | + 0,03 | 0158 |
| 6,75 | 2725 | 777 | — 027 | — 0,40 | 0158 |
| 50 | 2680 | 510 | — 010 | — 0,18 | 0158 |
| 25 | 2641 | 282 | — 032 | — 0,51 | 0157 |
| 6,00 | 2605 | 6,076 | — 076 | — 1,25 | 0151 |
| 5,75 | 2564 | 5,841 | — 091 | — 1,56 | 0,0150 |
| 50 | 2527 | 635 | — 135 | — 2,4 | |
| 25 | 2489 | 424 | — 174 | — 3,2 | |
| 5,00 | 2453 | 5,228 | — 228 | — 4,4 | |
| 4,75 | 2420 | 5,049 | — 299 | — 5,9 | |
| 50 | 2382 | 4,846 | — 346 | — 7,1 | |
| + 4,33 | 4,2354 | + 4,700 | — 0,370 | — 7,9 | |

mischen mit der hyperbolischen Kurve. Die Tabellen 1 bis 6 geben eine Zusammenstellung der Konstanten für die einzelnen Stäbe und Belastungen, während die Tabellen 7 und 8 die Radien, die Differentialquotienten und die Abweichungen der gemessenen gegenüber der berechneten Konturkurve für den Stab 1 geben. Aus der Kurve für die erste Belastung ist auch schon ohne Vergleich der Zahlenwerte ersichtlich, daß für den konkaven Teil eine große Abweichung der berechneten von der gemessenen Konturkurve vorhanden ist, die sogar noch auf den konvexen Teil übergreift. Aus der Tabelle 8 für die erste Belastung des Stabes 1 sieht man, daß die Abweichungen, von der unsicheren allernächsten Umgebung der größten Einschnürung abgesehen, bis zu 20% gehen, also über jede Fehlergrenze hinaus. Bei dem Stab 4 treten sogar Fehler bis zu 50% auf; ähnliche Abweichungen zeigen auch die anderen Stäbe. Wesentlich ist auch, daß die Abweichungen bei allen Stäben dasselbe Vorzeichen haben. Die Betrachtung der Konturkurven bei größerer Verformung zeigt, daß mit fortschreitender Einschnürung die Abweichung bei allen Stäben kleiner wird, ja sogar in

der Nähe der engsten Stelle positives Vorzeichen annehmen kann. Bei dem Stab 1 geht der Fehler herunter bis auf 2%, bei Stab 4 bis auf 8%. Die Werte für die anderen Stäbe liegen dazwischen.

Tabelle 8.

Zusammenstellung der Differentialquotienten und der Fehler der gemessenen gegenüber der berechneten Konturkurve für die vierte Belastung des Probestabes 1.

Unterer konvexer Teil.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ |
|---|---|---|---|---|---|
| — 15,00 | 4,290 | — 14,870 | + 0,130 | + 0,87 | |
| 14,00 | 277 | 14,066 | — 066 | — 0,47 | 0,018 |
| 13,00 | 254 | 12,963 | + 037 | + 0,29 | 026 |
| 12,00 | 226 | 11,954 | + 046 | + 0,39 | 031 |
| 11,00 | 192 | 11,005 | — 005 | — 0,05 | 039 |
| 10,00 | 148 | 10,039 | — 039 | — 0,37 | 053 |
| 9,75 | 133 | 9,766 | — 016 | — 0,16 | 058 |
| 50 | 118 | 503 | — 003 | — 0,03 | 062 |
| 25 | 103 | 264 | — 014 | — 0,14 | 064 |
| 9,00 | 086 | 9,008 | — 008 | — 0,09 | 067 |
| 8,75 | 069 | 8,768 | — 018 | — 0,20 | 071 |
| 50 | 051 | 525 | — 025 | — 0,29 | 080 |
| 25 | 032 | 8,286 | — 036 | — 0,43 | 085 |
| 8,00 | 4,006 | 7,988 | + 002 | + 0,02 | 093 |
| 7,75 | 3,984 | 748 | + 052 | + 0,67 | 096 |
| 50 | 958 | 483 | + 017 | + 0,23 | 099 |
| 25 | 936 | 272 | — 022 | — 0,30 | 107 |
| 7,00 | 907 | 7,015 | — 015 | — 0,21 | 112 |
| 6,75 | 877 | 6,765 | — 016 | — 0,24 | 124 |
| 50 | 846 | 520 | — 020 | — 0,31 | 131 |
| 25 | 812 | 271 | — 021 | — 0,33 | 137 |
| 6,00 | 776 | 6,022 | — 022 | — 0,36 | 146 |
| 5,75 | 740 | 5,789 | — 039 | — 0,67 | 160 |
| 50 | 700 | 547 | — 047 | — 0,85 | 170 |
| 25 | 652 | 5,276 | — 026 | — 0,49 | 189 |
| 5,00 | 598 | 4,990 | + 010 | + 0,20 | 207 |
| 4,75 | 551 | 759 | — 009 | — 0,19 | 220 |
| 50 | 493 | 492 | + 008 | + 0,18 | 226 |
| 25 | 432 | 4,230 | + 020 | + 0,47 | 241 |
| 4,00 | 372 | 3,988 | + 012 | + 0,30 | 253 |
| 3,75 | 310 | 754 | — 004 | — 0,11 | 273 |
| 50 | 240 | 506 | — 006 | — 0,17 | 291 |
| 25 | 159 | 3,238 | + 012 | + 0,37 | 318 |
| 3,00 | 3,081 | 2,996 | + 004 | + 0,13 | 343 |
| 2,75 | 2,992 | 738 | + 012 | + 0,44 | 361 |
| 50 | 897 | 482 | + 018 | + 0,73 | 388 |
| 25 | 798 | 2,230 | + 020 | + 0,90 | 410 |
| 2,00 | 693 | 1,982 | + 018 | + 0,91 | 431 |
| 1,75 | 582 | 735 | + 015 | + 0,87 | 458 |
| 50 | 466 | 493 | + 007 | + 0,47 | 0,493 |
| 1,25 | 340 | 1,247 | + 003 | + 0,34 | |
| — 0,975 | 2,200 | — 0,991 | — 0,016 | — 1,61 | |

Fortsetzung der Tabelle 8. Konkaver Teil.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % |
|---|---|---|---|---|
| — 0,98 | 2,200 | — 0,991 | — 0,011 | — 1,12 |
| 90 | 160 | 920 | 020 | — 1,95 |
| 80 | 108 | 821 | 021 | — 2,56 |
| 70 | 062 | 724 | 024 | — 3,32 |
| 60 | 2,020 | 624 | 024 | — 3,84 |
| 50 | 1,981 | 518 | 018 | — 3,48 |
| 40 | 950 | 416 | 016 | — 3,85 |
| 30 | 924 | 308 | — 0,008 | — 2,60 |
| 20 | 903 | 179 | + 0,021 | + 11,7 |
| — 0,10 | 894 | — 0,074 | + 0,026 | + 35,0 |
| 0,00 | 892 | — | — | |
| + 0,10 | 894 | + 0,080 | + 0,020 | + 25,0 |
| 20 | 906 | 221 | — 0,021 | — 9,50 |
| 30 | 921 | 318 | 018 | — 5,6 |
| 40 | 941 | 416 | 016 | — 3,85 |
| 50 | 971 | 530 | 030 | — 5,7 |
| 60 | 1,997 | 613 | 013 | — 2,12 |
| 70 | 2,034 | 716 | 016 | — 2,24 |
| 80 | 075 | 817 | 017 | — 2,08 |
| 90 | 115 | 906 | — 0,006 | — 0,66 |
| 1,00 | 153 | 0,985 | + 0,015 | + 1,54 |
| + 1,16 | 2,240 | + 1,150 | + 0,010 | + 0,82 |

Fortsetzung der Tabelle 8. Oberer konvexer Teil.

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ |
|---|---|---|---|---|---|
| + 1,16 | 2,240 | + 1,553 | + 0,007 | + 0,60 | |
| 25 | 296 | 255 | — 005 | — 0,40 | |
| 50 | 428 | 503 | — 003 | — 0,20 | |
| 75 | 553 | 1,756 | — 006 | — 0,34 | 0,482 |
| 2,00 | 670 | 2,009 | — 009 | — 0,45 | 445 |
| 25 | 778 | 259 | — 009 | — 0,40 | 414 |
| 50 | 873 | 494 | + 006 | + 0,24 | 388 |
| 75 | 2,967 | 742 | + 008 | + 0,29 | 362 |
| 3,00 | 3,058 | 2,997 | + 003 | + 0,10 | 347 |
| 25 | 140 | 3,244 | + 006 | + 0,18 | 326 |
| 50 | 220 | 501 | — 001 | — 0,03 | 302 |
| 75 | 293 | 3,754 | — 004 | — 0,11 | 287 |
| 4,00 | 360 | 4,001 | — 001 | — 0,03 | 270 |
| 25 | 427 | 265 | — 016 | — 0,37 | 252 |
| 50 | 490 | 534 | — 034 | — 0,75 | 232 |
| 75 | 545 | 4,783 | — 033 | — 0,69 | 213 |
| 5,00 | 592 | 5,012 | — 012 | — 0,24 | 194 |
| 25 | 640 | 259 | — 009 | — 0,17 | 183 |
| 50 | 684 | 478 | + 022 | + 0,40 | 175 |
| 75 | 728 | 5,761 | — 011 | — 0,19 | 167 |
| 6,00 | 767 | 6,007 | — 007 | — 0,12 | 154 |
| 25 | 807 | 277 | — 0,027 | — 0,43 | 141 |
| 50 | 838 | 500 | 0 | 0 | 133 |
| 75 | 869 | 740 | + 0,010 | + 0,15 | 121 |

| $h_{exp}$ mm | $r$ mm | $h_{ber}$ mm | $\Delta h$ mm | Fehler % | $dr/dh$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7,00 | 900 | 6,993 | + 0,007 | + 0,10 | 126 |
| 25 | 928 | 7,240 | + 010 | + 0,14 | 111 |
| 50 | 954 | 485 | + 015 | + 0,20 | 103 |
| 75 | 3,980 | 745 | + 005 | + 0,06 | 096 |
| 8,00 | 4,003 | 7,988 | + 002 | + 0,03 | 091 |
| 25 | 024 | 8,232 | + 018 | + 0,22 | 084 |
| 50 | 045 | 486 | + 014 | + 0,17 | 082 |
| 75 | 064 | 8,736 | + 014 | + 0,16 | 076 |
| 9,00 | 085 | 9,029 | − 029 | − 0,32 | 070 |
| 25 | 100 | 259 | − 099 | − 0,10 | 064 |
| 50 | 115 | 503 | − 003 | − 0,03 | 057 |
| 75 | 128 | 719 | + 031 | + 0,32 | 054 |
| 10,00 | 142 | 9,979 | + 021 | + 0,21 | 051 |
| 11,00 | 187 | 10,936 | + 064 | + 0,59 | 041 |
| 12,00 | 224 | 11,980 | + 020 | + 0,17 | 034 |
| 13,00 | 254 | 13,097 | − 097 | − 0,75 | 028 |
| 14,00 | 279 | 14,366 | − 366 | − 2,5 | 0,020 |
| + 15,00 | 4,293 | + 15,363 | − 0,363 | − 2,4 | |

Tabelle 9.
Zusammenstellung der Werte für $r$ und $\tau_{IV}$ für sechs verschiedene Meßrichtungen. Probestab 1. Dritte Belastung.

| Meßrichtung: | Untere Kurve | | Obere Kurve | |
|---|---|---|---|---|
| $\vartheta$ | $r$ mm | $\tau_{IV}$ $\vartheta$ ' | $r$ mm | $\tau_{IV}$ $\vartheta$ ' |
| 0 | 4,335 | 40 40 | 4,325 | 40 30 |
| 60 | 4,340 | 40 50 | 4,340 | 40 |
| 120 | 4,340 | 40 20 | 4,330 | 39 50 |
| 150 | 4,340 | 39 50 | 4,335 | 40 |
| 210 | 4,335 | 40 30 | 4,320 | 40 10 |
| 270 | 4,340 | 39 | 4,340 | 40 30 |

An dem zuerst untersuchten Stab 3 wurde nach der fünften Belastung beobachtet, daß sich an der Stelle der engsten Einschnürung ein etwa 2 mm breites, zylinderförmiges Band durch plötzlichen Übergang zu einer anderen Krümmung und einheitliche, anders gerichtete Reflexion abhob. Es bestand sogleich die Vermutung, daß die Erscheinung durch eine Lochbildung im Innern hervorgerufen wurde. Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurde der Stab aus der Maschine genommen, und die Einschnürung röntgenographisch durchleuchtet. Tatsächlich wurde auch eine linsenförmige, senkrecht zur Stabachse liegende Schwärzung entdeckt. Nach der sechsten Belastung wurde der Stab nochmals durchleuchtet; es zeigte sich die Schwärzung noch stärker ausgeprägt. Dieselbe Bandbildung trat bei den fünften und sechsten Belastungen der Stäbe 1 und 2 auf. Bei den letzten Belastungen war das Band im allgemeinen wieder schmaler geworden, um nach dem Bruch ganz

zu verschwinden. Durch die Bandausbildung, die den Beginn des Bruches äußerlich anzeigte, war somit der normale Verlauf der Einschnürung gestört; es hatte also auch keinen Sinn mehr, von einem kleinsten Radius zu sprechen. Eine Berechnung der Hyperbel bei diesen Belastungen kam deshalb nicht mehr in Frage. Auch die Bestimmung des Nullpunktes der $h$-Achse war unsicher geworden. Bei den Kupferstäben zeigte sich die Bandbildung nicht so ausgeprägt, aber eine Durchleuchtung nach der fünften Belastung zeigte auch die Lochbildung, wenn sie nicht schon zum Bruch führte.

Die konvexen Kurventeile wurden aber bei den Aluminiumstäben für die fünfte und sechste Belastung noch ausgemessen.

Diese Störung des konkaven Teiles der Konturkurve verhinderte es, die Prüfung bis zum Bruch durchzuführen. Nach der Gleichmäßigkeit, mit der die Bandbildung wenigstens bei den Aluminiumstäben auftrat, scheint es überhaupt fraglich zu sein, ob man die Prüfung des konvexen Teiles bis zum Bruch durchführen kann.

Ein Vergleich der Abweichungen für die verschiedenen Belastungen zeigt für alle untersuchten Stäbe deutlich, daß sie mit wachsender Verformung kleiner werden, so daß eine Extrapolation auf den Zustand nach der Trennung den Schluß erlaubt, daß in diesem Zustand eine völlige Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Kontur vorhanden ist. Die Betrachtung der ganzen Konturkurve jedes Stabes legt die Vermutung nahe, daß die Kontur — von dem zylindrischen Teil abgesehen — in drei Teile zerfällt: 1. in den logarithmischen Teil, der etwa bis zum Wendepunkt reicht; 2. in eine Kurve der nächsten Umgebung der engsten Einschnürung, die eventuell schon von Beginn der Einschnürung an eine hyperbolische Kurve sein könnte, zu deren genauer Untersuchung aber die erreichte Genauigkeit wegen des zu geringen Unterschiedes der Radien nicht ausreicht. Dazwischen liegt 3. ein Übergangsgebiet, das bei den ersten Belastungen sehr groß ist und in dem sich die Kontur einer Geraden nähert. Mit fortschreitender Ausbildung der Einschnürung wird dieses Übergangsgebiet kleiner, um schließlich zu Beginn des Bruches — den obenerwähnten regelmäßigen Ablauf der Einschnürung vorausgesetzt — ganz zu verschwinden. Die Kontur besteht dann nur noch aus der logarithmischen und hyperbolischen Kurve.

Für die konvexen Teile der Konturkurve wurde die Abweichung in bezug auf den $h$-Wert für die erste und vierte Belastung des Stabes 1 in den Tabellen 7 und 8 angegeben. Es zeigte sich die schon von Schiebold und Richter gefundene und von Schapitz bestätigte Tatsache, daß der Fehler unter 1% liegt. Dabei muß man absehen von dem Übergangsgebiet in den

konkaven Teil, das, wie die Betrachtung der Kurven zeigt, bei den einzelnen Stäben verschieden groß ist. Weiterhin nimmt auch nach dem zylindrischen Teil hin der Fehler zu, was ebenfalls schon bekannt ist. Wesentlich ist jedoch, daß die Konstanten der logarithmischen Kurve für den unteren und oberen Teil des Stabes durchaus nicht übereinzustimmen brauchen. Diese Verschiedenheit der logarithmischen Konstanten bedingt dann auch eine Verschiedenheit der Hyperbeln. Von dem Stab 1, bei dem, wie oben erwähnt wurde, der Durchmesser in sechs Richtungen gemessen worden war, wurde für die dritte Belastung für die logarithmische Kurve eine Auswertung jeder einzelnen Richtung vorgenommen. In der Tabelle 9 sind die erhaltenen Konstanten zusammengestellt. Wie man daraus ersieht, sind die Abweichungen der Kurven untereinander gering.

Die Änderung der Winkel $\tau_{IV}$ im allgemeinen war für die einzelnen Stäbe verschieden; jedenfalls kann dieser Winkel bis zu etwa $10^0$ den von v. Moellendorff angegebenen Winkel von $45^0$ übersteigen. Dieselben Größenwerte finden sich auch in der Arbeit von Schiebold und Richter.

### *7. Zusammenfassung.*

1. Als Fortsetzung einer Arbeit von Schiebold und Richter werden die Fließkegel von sechs Normalrundstäben aus Aluminium und Kupfer von ihrer Ausbildung nach Überschreitung der Höchstlast an bis zum Bruch untersucht.

2. Es wird ein Korrekturverfahren angegeben, mit dem der Spitzenwinkel $\tau_{IV}$ sicher bestimmt werden kann.

3. Es wird festgestellt, daß während der Bildung der Einschnürung die Konturkurven des konkaven Teiles keine Hyperbeln sind; es treten bei den Zuständen kurz nach der absoluten Höchstlast Fehler zwischen 20 und 50% auf. Sie ermäßigen sich mit wachsender Verformung bis auf 2 bis 8%. Die konvexen Teile der Konturkurve bilden in allen Zuständen eine logarithmische Kurve; die Abweichungen, in derselben Art wie bei dem konkaven Teil gemessen, liegen immer unter 1%.

4. Der konkave Teil kann nicht bis zum Bruch untersucht werden, da durch Lochbildung im Innern, die den Bruch einleitet, und die bei Durchleuchtung mittels Röntgenstrahlen festgestellt wird, der normale Einschnürverlauf gestört wird. Es wird aber aus der monotonen Abnahme der Fehler geschlossen, daß nach dem Bruch bei normalem Verlauf der Verformung eine volle Übereinstimmung eintreten würde.

# Mathematische Darstellung von photographischen Schwärzungskurven auf Grund der Koagulationstheorie des latenten Bildes und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Bose-Einsteinschen Statistik.

Von **Georg Ungar** in Brünn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. November 1935.)

1. Einleitung und Problemstellung. — 2. Die physikalische Hypothese über die Entstehung des latenten Bildes und ihre mathematische Fassung. — 3. Durchführung der Rechnung, a) Wahrscheinlichkeit von mindestens $n$ Treffern in einem bestimmten Feld, b) Wahrscheinlichkeit von mindestens $n$ Treffern in einem beliebigen von $k$ günstigen Feldern. — 4. Behandlung von Schichten aus ungleich großen Körnern. — 5. Berücksichtigung der statistischen Verteilung der absorbierten Quanten auf die verschiedenen Körner. — 6. Anwendbarkeit der abgeleiteten Gleichungen. — 7. Zusammenfassung.

## *1. Einleitung und Problemstellung.*

Bei allen bisherigen Versuchen einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Deutung der photographischen Schwärzungskurve werden, auch in den neuesten Arbeiten [Silberstein[1]), Arens und Luft[2]), Glocker[3])], die Gleichungen der klassischen Statistik verwendet. Silberstein benutzt die Maxwellsche Gleichung zur Darstellung der Verteilung von Empfindlichkeitsbereichen über die Bromsilberkörnchen, und Arens und Luft sowie Glocker arbeiten mit der der Boltzmannschen Statistik entsprechenden Newtonschen Formel bzw. ihrer vereinfachten Form, der Poissonschen Gleichung. Arens und Luft berechnen mit Hilfe dieser Formel die Verteilung der in einer photographischen Schicht absorbierten Lichtquanten über die verschiedenen Silberhalogenidkörnchen, während Glocker jedes einzelne Korn aus einer größeren Anzahl von Bereichen bestehend annimmt, von denen nur einer empfindlich ist, und die Verteilung der Lichtquanten über diese Bereiche untersucht.

Gegen diese Verfahren muß eingewendet werden, daß Systeme von Lichtquanten oder neutralen Molekülen nicht der Boltzmannschen Statistik gehorchen, in welcher jedes Teilchen individualisiert und als numerierbar angesehen wird. In diesen Fällen muß die Bose-Einsteinsche Statistik angewendet werden, in welcher die Teilchen (Quanten oder Moleküle) als ununterscheidbar und nicht numerierbar behandelt werden[4]).

---

[1]) L. Silberstein, Phil. Mag. (7) **5**, 464, 1928. — [2]) H. Arens u. F. Luft, Agfa Veröffentl. IV, 1, 1934. — [3]) R. Glocker, ZS. f. Phys. **77**, 653, 1932; H. Broili, R. Glocker u. H. Langendorff, ZS. f. Elektrochem. **40**, 784, 1934. — [4]) Vgl. z. B. E. Guth in Geiger-Scheels Handbuch der Physik, Bd. IV, 539.

Gegen die Darstellung der Verteilung der absorbierten Lichtquanten in einer photographischen Schicht durch die Newtonsche Formel erhebt sich ein weiteres Bedenken, das auch dagegen spricht, die Newtonsche Formel

$$W(n) = \binom{N}{n} \cdot \left(\frac{1}{Z}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{1}{Z}\right)^{N-n}$$

einfach durch die analoge Gleichung der Bose-Einsteinschen Statistik

$$W(n) = \frac{(Z-1) \cdot \binom{N}{n}}{(Z+N-1)\binom{Z+N-2}{n}}$$

zu ersetzen.

Diese Gleichungen beziehen sich nämlich ursprünglich auf die Verteilung von $N$ Teilchen in einem Raum, der als aus $Z$ Zellen bestehend gedacht wird. $W(n)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einer bestimmten Zelle (in einem willkürlich herausgegriffenen Zeitmoment, falls die Teilchen in Bewegung sind) $n$ Teilchen anzutreffen sind. Man kann wohl das Licht, das auf eine photographische Schicht fällt, als Lichtquantengas auffassen, über dessen Zellen die Quanten nach den statistischen Gesetzen verteilt sind. Auf jedes Korn dieser Schicht[1]) fallen aber im Laufe der Belichtung[2]) sehr viele verschieden besetzte Zellen[3]) des Quantengases nacheinander auf, so daß die im ganzen auf ein Korn auftreffende Anzahl Quanten infolge der Bildung eines zeitlichen Mittelwertes sich jedenfalls nicht weit vom Durchschnittswert entfernen kann[4]).

Die oben angeführten Gleichungen sind also auf die Verteilung von Lichtquanten auf die verschiedenen Körner einer photographischen Schicht nicht anwendbar.

Wenn in einer Schicht aus lauter gleich großen Körnern jedes Korn annähernd gleich viel Quanten absorbiert, kann es offenbar nur von der Anordnung der absorbierten Quanten in jedem einzelnen Korn abhängen,

---

[1]) Der Einfachheit halber wird zunächst angenommen, daß die Schicht aus *einer* Lage gleich großer Körner besteht. — [2]) Für geringe Belichtungen, wenn pro Korn nur wenige Quanten absorbiert werden, treffen die folgenden Überlegungen nicht zu. — [3]) Der Querschnitt dieser Zellen wird hier der Fläche eines Kornes gleichgesetzt. — [4]) Es ist möglich, daß die von den Körnchen *absorbierten* Quantenmengen andere Schwankungen aufweisen als die *auffallenden* Quantenzahlen, da der Absorptionskoeffizient eines einzelnen Kornes wohl nur die Bedeutung eines Mittelwertes hat. Ohne genauere Kenntnis des Absorptionsvorganges lassen sich über die möglichen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten dünner Schichten keine Aussagen machen. Im folgenden wird aber noch abgeschätzt werden, was für einen Einfluß derartige Quantenverteilungen höchstens haben könnten.

ob dieses Korn entwickelbar wird oder nicht. Man kann wohl annehmen, daß die Verteilung der Absorptionsstellen im Korn nicht von der Verteilung der Quanten im Lichtstrahl abhängt und rein zufällig ist, da für die Bahnen einzelner Lichtquanten im Bromsilberkorn und besonders für den Punkt ihrer Bahn, an welchem sie von einem Bromion absorbiert werden, doch sicher nur statistische Gesetze gelten.

Der erste Schritt zur mathematischen Behandlung der photographischen Schwärzungskurve muß demnach darin bestehen, mit Hilfe einer möglichst allgemeinen physikalischen Hypothese zu untersuchen, was für Anordnungen der absorbierten Quanten im Bromsilberkorn zur Bildung eines Entwicklungskeimes führen können. Zunächst sollen nur Einkornschichten aus lauter gleichgroßen, gleichempfindlichen Körnern behandelt werden. In diesem Falle kann die Ausbeute an entwickelbaren Körnern der Wahrscheinlichkeit gleichgesetzt werden, daß die auf ein Korn entfallende Anzahl Quanten in einer zur Ausbildung eines Entwicklungskeimes günstigen Anordnung absorbiert werden. Dann soll untersucht werden, was für Einflüsse die Mischung von verschieden großen und verschieden empfindlichen Körnchen haben könnte.

### 2. *Die physikalische Hypothese über die Entstehung des latenten Bildes und ihre mathematische Fassung.*

Der Rechnung werden die Vorstellungen der Silberkeimtheorie in ihrer besonderen Fassung der „Koagulationstheorie des latenten Bildes“[1]) zugrunde gelegt. Ein Halogensilberkorn ist entwickelbar (bei chemischer Entwicklung), wenn sich mindestens ein Entwicklungskeim in seiner Oberfläche befindet. Entwicklungskeime sind Aggregate von Silberatomen, die nach Reinders und Hamburger[2]) mindestens drei bis vier Silberatome[3]) enthalten müssen. Durch die Absorption eines Lichtquantes wird von einem Halogenion ein Elektron abgelöst, das dann ein Silberion neutralisiert. Zur Bildung eines Aggregats von mehreren Silberatomen ist es nach der Annahme von J. Eggert[4]), die von Hilsch und Pohl[5]) auch experimentell bestätigt wurde, nicht notwendig, daß die betreffende Anzahl von Lichtquanten von benachbarten Halogenionen absorbiert wird, da das von einem Halogenion abgelöste Elektron im allgemeinen nicht das

---

[1]) Bezüglich der Koagulationstheorie des latenten Bildes vgl. z. B. J. Eggert u. W. Rahts in Geiger-Scheels Handb. d. Phys., XIX, Ziff. 40, 53; H. Arens u. F. Luft, a. a. O. — [2]) W. Reinder u. L. Hamburger, ZS. f. wiss. Phot. **31**, 265, 1933. — [3]) Die Silberatome können auch durch Silbersulfidmoleküle vertreten werden. — [4]) J. Eggert, ZS. f. Elektrochem. **32**, 496, 1926. — [5]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930; **77**, 421, 1932.

nächste Silberion neutralisiert, sondern eine gewisse Strecke im Korn zurücklegt, um ein Silberatom an einer besonders günstigen Stelle zu bilden, z. B. in unmittelbarer Nachbarschaft eines schon vorhandenen Keimes.

Die Annahme einer bestimmten Beweglichkeit der freigesetzten Elektronen läßt sich angenähert mathematisch erfassen durch die Vorstellung, daß jedes Halogensilberkorn aus einer Anzahl von Zellen besteht, deren Größe der mittleren Weglänge der freien Elektronen entspricht. Alle innerhalb einer solchen Zelle absorbierten Quanten werden zum Aufbau nur *eines* Keimes verwendet, d. h. alle in einer Zelle gebildeten Silberatome vereinigen sich zu einem Aggregat[1]).

Das vorliegende Wahrscheinlichkeitsproblem ist also folgendermaßen zu formulieren. Ein Halogensilberkorn mit $Z$ Zellen absorbiert $Q$ Quanten, wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $W_1^{(n)}(Z, Q)$ dafür, daß auf eine bestimmte Zelle $n$ oder mehr Quanten entfallen? Oder allgemeiner, wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $W_k^{(n)}(Z, Q)$ dafür, daß in einer beliebigen von $k$ günstigen Zellen mindestens $n$ Quanten absorbiert werden? Das Korn wird entwickelbar sein, wenn in einer günstigen Zelle mindestens soviel Quanten absorbiert werden, als Silberatome zum Aufbau eines Entwicklungskeimes erforderlich sind. Als günstige Zellen werden Oberflächenzellen bezeichnet, die einen Reifungskeim enthalten. Wenn keine Reifungskeime vorhanden sind, müssen offenbar alle Oberflächenzellen als günstig betrachtet werden. Bei Anwesenheit von Reifungskeimen wird unter Umständen schon die Absorption von ein bis zwei Quanten in einer günstigen Zelle zur Ausbildung eines Entwicklungskeimes genügen, während eine Zelle ohne Reifungskeim wahrscheinlich mehr als vier Quanten absorbieren muß, um einen Entwicklungskeim zu liefern[1]).

Zur Bestimmung der oben eingeführten Wahrscheinlichkeiten ist zu berechnen: 1. In wieviel Anordnungen $Q$ gleiche Gegenstände (die Lichtquanten sind ja als ununterscheidbar anzusehen) auf $Z$ verschiedene Felder verteilt werden können und 2. in wievielen dieser Anordnungen a) auf ein bestimmtes Feld, b) auf ein beliebiges von $k$ bestimmten Feldern mindestens

---

[1]) Die Frage, ob diese (scheinbare) Koagulation der Silberatome nur in solchen Zellen stattfinden kann, die einen Reifungskeim enthalten, oder ob auch ein einziges photolytisch gebildetes Silberatom als Koagulationszentrum wirken kann, ist für die Rechnung zunächst nicht von Bedeutung und wird daher erst später diskutiert werden. Vorläufig ist wichtig, daß, wie man wohl annehmen darf, in beiden Fällen in Oberflächenzellen der Keim fast immer in der Kornoberfläche entsteht. Einerseits dürften die Reifungskeime mit Rücksicht auf ihre Entstehung größtenteils in der Kornoberfläche zu finden sein, andererseits wird auch bei Abwesenheit von Reifungskeimen die Abscheidung eines Silberatoms am leichtesten in der Kornoberfläche als einer Störungsstelle des Gitters stattfinden.

$n$ Gegenstände entfallen. Das Verhältnis der günstigen Anordnungen nach 2a und 2b zur Gesamtzahl der möglichen Anordnungen ergibt die gesuchten Wahrscheinlichkeiten $W_1^{(n)}(Z,Q)$ bzw. $W_k^{(n)}(Z,Q)$.

### 3. *Durchführung der Rechnung.*

*a) Wahrscheinlichkeit von mindestens n Treffern in einem bestimmten Feld.* Die Zahl aller möglichen Anordnungen von $Q$ ununterscheidbaren Gegenständen auf $Z$ Feldern ist gegeben durch die Anzahl der Kombinationen mit Wiederholung von $Z$ Elementen zur $Q$-ten Klasse

$$Cw(Z,Q) = \binom{Z+Q-1}{Q} = \frac{(Z+Q-1)!}{(Z-1)!\,Q!}. \tag{1}$$

Wenn auf ein bestimmtes Feld mindestens $n$ Treffer entfallen sollen, muß man $n$ Gegenstände auf diesem Feld festhalten und die Anordnungen der übrigen $Q-n$ Gegenstände auf allen $Z$ Feldern (da auch das erste Feld weitere Gegenstände aufnehmen kann) bilden; die Anzahl dieser Anordnungen ist

$$Cw(Z,Q-n) = \binom{Z+Q-1-n}{Q-n} = \frac{(Z+Q-1-n)!}{(Z-1)!\,(Q-n)!} = \frac{(Z+Q-1)!\binom{Q}{n}}{(Z-1)!\,Q!\binom{Z+Q-1}{n}}. \tag{2}$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf ein bestimmtes Feld mindestens $n$ Treffer entfallen,

$$W_1^{(n)}(Z,Q) = \frac{Cw(Z,Q-n)}{Cw(Z,Q)} = \frac{\binom{Q}{n}}{\binom{Z+Q-1}{n}}. \tag{3}$$

Für $n=1$ bzw. $n=2$ lautet Formel (3)

$$W_1^{(1)} = \frac{Q}{Z+Q-1}, \qquad W_1^{(2)} = \frac{Q(Q-1)}{(Z+Q-1)(Z+Q-2)}.$$

Tabelle 1.

| $Q/Z$ | $W_1^{(2)}(Z,Q)$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $Z=10$ | $Z=25$ | $Z=100$ | $Z=1000$ |
| 0,2 | 0,018 | 0,025 | 0,027 | 0,028 |
| 0,4 | 0,077 | 0,080 | 0,081 | 0,082 |
| 1 | 0,263 | 0,255 | 0,251 | 0,250 |
| 2 | 0,468 | 0,454 | 0,447 | 0,444 |
| 44 | 0,663 | 0,648 | 0,642 | 0,640 |
| 10 | 0,840 | 0,832 | 0,827 | 0,826 |
| 20 | 0,917 | 0,908 | 0,908 | 0,908 |
| 40 | 0,958 | 0,955 | 0,955 | 0,955 |
| 100 | 0,983 | 0,983 | 0,983 | 0,983 |

Fig. 1 zeigt die Wahrscheinlichkeit von 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Treffern in einer bestimmten Zelle in Abhängigkeit von lg $Q$ für Körner mit 25 Zellen. Um die entsprechenden Kurven für andere Werte von $Z$ zu erhalten, braucht man im allgemeinen nur die Kurven von Fig. 1 um lg $(Z/25)$ zu verschieben. Wenn nämlich $Q$ genügend groß ist gegenüber $n$ und $Z$ nicht allzu klein, kann man Gleichung (3) mit guter Annäherung durch die Formel ersetzen

$$W_1^{(n)}(Z,Q) = \left(\frac{Q/Z}{1+Q/Z}\right)^n.$$

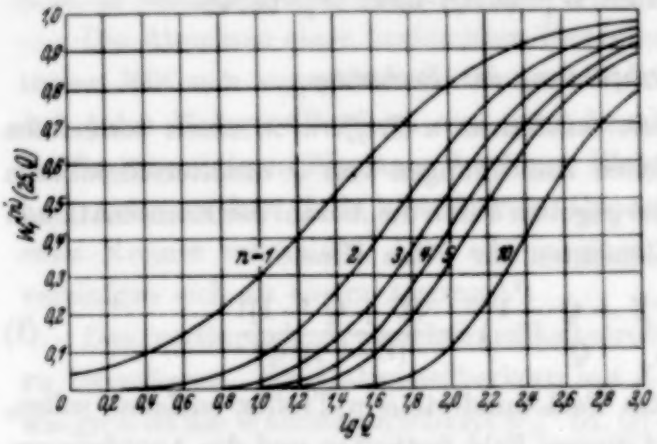



Fig. 1. Die Wahrscheinlichkeit von mindestens $n$ Treffern in einer bestimmten Zelle eines Kornes mit 25 Zellen in Abhängigkeit vom Logarithmus der pro Korn absorbierten Anzahl Quanten.

Aus Tabelle 1, die nach der genauen Gleichung (3) berechnet wurde, ist ersichtlich, daß die Vernachlässigung von $n$ gegenüber $Q$ für $n = 2$ praktisch schon zulässig ist, sobald $Q/Z$ größer ist als 0,4.

*b) Wahrscheinlichkeit von mindestens n Treffern in einem beliebigen von k günstigen Feldern.* Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf ein beliebiges unter $k$ günstigen Feldern mindestens $n$ Treffer entfallen, läßt sich allgemein und genau nur durch die Reihe darstellen

$$W_k^{(n)}(Z,Q) = \sum_{\lambda=1}^{k} (-1)^{\lambda+1} \cdot \binom{k}{\lambda} \cdot \frac{\binom{Q}{\lambda \cdot n}}{\binom{Z+Q-1}{\lambda \cdot n}}. \qquad (4)$$

Wenn $k$ größer ist als $Q/n$, bricht die Reihe mit dem Glied $\lambda = Q/n$ ab, da die weiteren Glieder Null werden.

Unter Verwendung von Gleichung (3) kann man die Reihe Gleichung (4) in der Form schreiben:

$$W_k^{(n)} = 1 - \left\{1 - \binom{k}{1} W_1^{(n)} + \binom{k}{2} W_1^{(2n)} - \binom{k}{3} W_1^{(3n)} + \cdots\right\}. \qquad (5)$$

Für große $k$ und gleichzeitig große Werte von $Q$ sind die Formeln Gleichung (4) bzw. Gleichung (5) praktisch nicht brauchbar, man kann sie dann aber mit guter Annäherung durch eine einfachere Formel ersetzen. Man begeht nämlich nur einen geringen Fehler, wenn man an Stelle von $W_1^{(2n)}$ und $W_1^{(3n)}$, $(W_1^{(n)})^2$ und $(W_1^{(n)})^3$ setzt usw.; auf diese Weise kann man die Reihe Gleichung (5) durch die Reihe

$$W_k^{(n)} = 1 - \left\{1 - \binom{k}{1} W_1^{(n)} + \binom{k}{2} (W_1^{(n)})^2 - \binom{k}{3} (W_1^{(n)})^3 + \cdots\right\}$$

ersetzen, die sich durch den einfachen Ausdruck darstellen läßt:

$$W_k^{(n)} = 1 - (1 - W_1^{(n)})^k. \tag{6}$$

Die Brauchbarkeit der Formel (6) wurde in einigen Fällen geprüft, in welchen der genaue Wert von $W_k^{(n)}$ ohne Schwierigkeit berechnet werden kann. Das läßt sich für $n = 1$ bei beliebigem $k$ durchführen, da man in diesem Falle die Anzahl der günstigen Anordnungen leicht berechnen kann, indem man von der Gesamtzahl der Kombinationen die Zahl der Anordnungen abzieht, in welchen alle Gegenstände auf ungünstige Zellen entfallen. Ähnlich kann man $W_k^{(n)}$ auch für $n = 2$ berechnen, wenn man $k = Z$ setzt. Alle Felder sind günstig, es sind also nur diejenigen Anordnungen ungünstig, bei welchen auf kein Feld mehr als ein Treffer entfällt. Die Anzahl der ungünstigen Anordnungen ist daher die Zahl der Kombinationen *ohne* Wiederholung von $Z$ Elementen zur $Q$-ten Klasse. Die folgenden Tabellen 2 und 3 bringen den Vergleich zwischen genauen und angenäherten Werten in zwei Fällen.

Tabelle 2.
$n = 1$, $Z = 1000$, $k = 100$.

| $Q$ | $W_{100}^{(1)}(1000, Q)$ | |
|---|---|---|
| | genau | angenähert |
| 1 | 0,100 | 0,100 |
| 2 | 0,190 | 0,182 |
| 5 | 0,403 | 0,393 |
| 10 | 0,650 | 0,631 |
| 20 | 0,877 | 0,863 |
| 50 | 0,994 | 0,992 |

Tabelle 3.
$n = 2$, $Z = 1000$, $k = Z$.

| $Q$ | $W_{1000}^{(2)}(1000, Q)$ | |
|---|---|---|
| | genau | angenähert |
| 2 | 0,002 | 0,002 |
| 10 | 0,086 | 0,085 |
| 20 | 0,316 | 0,308 |
| 30 | 0,581 | 0,562 |
| 40 | 0,790 | 0,766 |
| 50 | 0,916 | 0,892 |
| 80 | 0,998 | 0,996 |
| 100 | 0,999 | 0,999 |

Der Fehler steigt nur selten über 2% und ist meistens viel kleiner, so daß eine Verwendung der Annäherungsformel erlaubt erscheint.

Fig. 2 zeigt die Trefferwahrscheinlichkeiten $W_k^{(2)}$ für verschiedene Werte von $k$ in Abhängigkeit von $\lg(100 \cdot Q/Z)$[1]).

### *4. Behandlung von Schichten ungleichmäßiger Korngröße.*

Mit Hilfe der bisher abgeleiteten Gleichungen können, wie schon eingangs erwähnt wurde, nur Schwärzungskurven von Schichten aus lauter gleichgroßen Körnern dargestellt werden. Zur Behandlung wirklicher photographischer Emulsionen, die immer aus Körnchen ungleicher Größe

[1]) $\lg(100 \cdot Q/Z)$, der Logarithmus des $Q$-Wertes, der einer Zellenanzahl von $Z = 100$ entspricht, wurde wegen des leichteren Vergleiches mit gemessenen Schwärzungskurven als Ordinate gewählt.

bestehen, muß zunächst die Beziehung zwischen der Teilchengröße und der Anzahl der vom betreffenden Korn absorbierten Quanten gefunden werden. Man kommt den wirklichen Verhältnissen wahrscheinlich recht nahe, wenn man die Bromsilberkörnchen als Prismen betrachtet und annimmt, daß die von jedem Korn absorbierte Quantenmenge einerseits seinem Querschnitt, andererseits seiner Dicke, im ganzen also seinem Volumen proportional ist. Das Volumen kann man durch die Zellenanzahl ersetzen[1]) und schreiben:

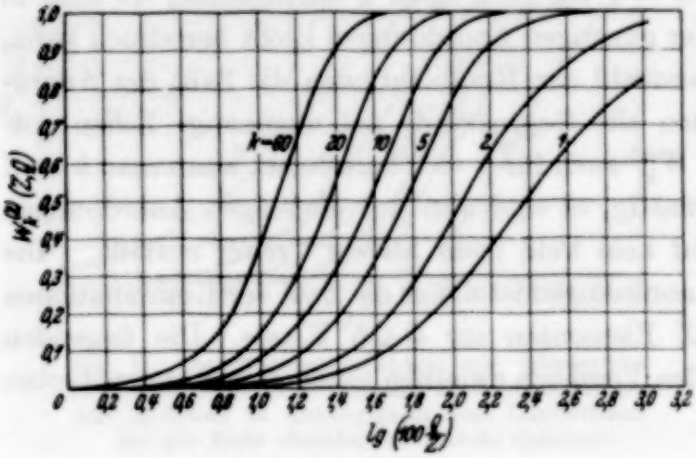



Fig. 2. Die Wahrscheinlichkeit von mindestens 2 Treffern in einer beliebigen von $k$ günstigen Zellen in Abhängigkeit vom Logarithmus der auf Körner mit 100 Zellen entfallenden Anzahl absorbierter Quanten.

$$\frac{Q}{Z} = \frac{\overline{Q}}{\overline{Z}}. \qquad (7)$$

$\overline{Q}$ ist die Quantenanzahl, die durchschnittlich auf ein Korn entfällt, und $Q$ die Anzahl Quanten, die in Wirklichkeit von einem bestimmten Korn mit $Z$ Zellen absorbiert wird. $\overline{Z}$ ist die Anzahl der Zellen der Körner durchschnittlicher Größe, die tatsächlich $\overline{Q}$ Quanten absorbieren.

Da in jedem Korn einer Schicht auf eine Zelle gleich viel Quanten entfallen und andererseits bei $k = 1$ die Trefferwahrscheinlichkeit bzw. die Anzahl der entwickelbaren Körner im allgemeinen nur von $Q/Z$ abhängt, müßten in Schichten, in welchen jedes Korn nur einen Reifungskeim enthält, die Körner aller Größen ungefähr gleiche Empfindlichkeit zeigen. Nur bei sehr schwachen Belichtungen sollten verhältnismäßig mehr große Körnchen entwickelbar werden[2]).

Im allgemeinen wird die Beziehung zwischen Korngröße und Empfindlichkeit von der Verteilung der Reifungskeime über die Körner abhängen. Da über die wirkliche Verteilung von Reifungskeimen nicht viel bekannt ist, soll die Rechnung nur für zwei angenommene Fälle durchgeführt werden. Angenommen, ein bestimmter Bruchteil aller Oberflächenzellen enthalte Reifungskeime, dann enthält ein Teilchen um so mehr Reifungskeime und

[1]) Dabei wird vorausgesetzt, daß in allen Körnern derselben Emulsion die mittlere Weglänge der Elektronen und damit die Zellengröße bei Absorption von Licht gleicher Wellenlänge gleich ist. — [2]) Vgl. Tabelle 1.

ist daher auch um so empfindlicher, je größer es ist. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Korngröße bei der betrachteten Verteilung der Reifungskeime kann mit Hilfe von Fig. 2 veranschaulicht werden. Es enthalte z. B. jede zwanzigste Oberflächenzelle einen Reifungskeim. Dann gilt die Kurve mit $k = 1$ für Körnchen mit 25 bis 30 Zellen[1]) (20 Oberflächenzellen). Die folgende Tabelle 4 zeigt, welche Korngrößen den weiteren Werten von $k$ in Fig. 2 entsprechen.

Tabelle 4.

| $k$ | Anzahl der Oberflächenzellen | $Z$ | $k$ | Anzahl der Oberflächenzellen | $Z$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 25 | 10 | 200 | 600 |
| 2 | 40 | 70 | 20 | 400 | 1700 |
| 5 | 100 | 200 | 60 | 1200 | 8000 |

Am stärksten müßte die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Teilchengröße in Emulsionen sein, in welchen alle Oberflächenzellen Reifungskeime enthalten (bzw. überhaupt keine Reifungskeime vorhanden sind). In diesem Falle ist $k = Z'$. Die als $W^{(2)}_{\max}(Z, Q)$ bezeichnete Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebige Oberflächenzelle mindestens zwei Quanten absorbiert, zeigt Fig. 3 für die $Z$-Werte: 10, 25, 100 und 1000.

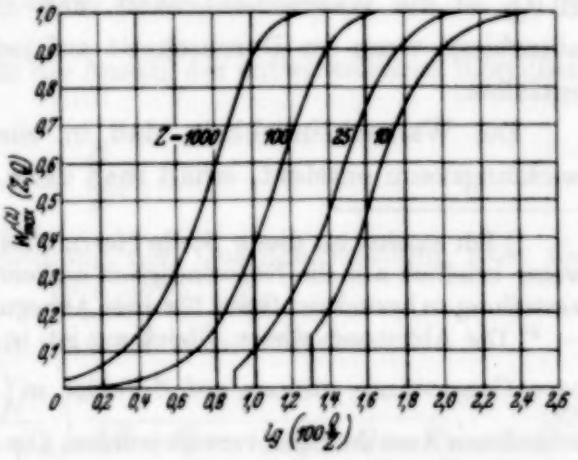



Fig. 3. Die Wahrscheinlichkeit von mindestens $n$ Treffern in einer beliebigen Oberflächenzelle eines Körnchens mit $Z$ Zellen.

Die Schwärzungskurve einer Emulsion aus ungleich großen Körnern ist also, mit Ausnahme des Falles, daß alle Körnchen unabhängig von ihrer Größe nur einen Reifungskeim enthalten, aus den Trefferwahrscheinlichkeitskurven der einzelnen Kornsorten zusammengesetzt und von der Korngrößenverteilung abhängig.

---

[1]) Zur Berechnung der Anzahl der Oberflächenzellen $Z'$ werden die Körnchen als würfelförmig betrachtet und $Z'$ in grober Annäherung durch die Formel dargestellt

$$Z' = 3\sqrt[3]{Z^2} - 3\sqrt[3]{Z} + 1.$$

Da die Silberbromidkörner photographischer Emulsionen meist plättchenförmig sind, wird in Wirklichkeit die Zahl der Oberflächenzellen etwas größer sein.

*5. Berücksichtigung von statistischen Schwankungen in der Verteilung der absorbierten Quanten auf die verschiedenen Körner*[1]).

Schon in der Einleitung wurde gezeigt, daß die von den verschiedenen (als gleich groß angenommenen) Körnchen einer Einkornschicht absorbierten Quantenmengen infolge der Bildung eines Zeitmittelwertes im allgemeinen sehr wenig voneinander abweichen dürften, daß aber bei sehr geringen Belichtungen merkliche Schwankungen dieser Quantenverteilung auftreten können.

Um abzuschätzen, wie groß der Einfluß dieser Schwankungen höchstens sein kann, soll untersucht werden, welche Werte sich für einige Trefferwahrscheinlichkeiten ergeben, wenn man von der Bildung eines zeitlichen Mittelwertes der von jedem Korn absorbierten Anzahl Quanten ganz absieht. Die Verteilung der Quanten über die verschiedenen Körner wäre dann durch die Formel darzustellen

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{1}{\bar{Q}+1}\left(\frac{\bar{Q}}{\bar{Q}+1}\right)^{Q}\text{ [2])}. \tag{8}$$

$\mathfrak{W}(Q)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Korn $Q$ Quanten absorbiert, wenn im Durchschnitt auf jedes Korn $\bar{Q}$ absorbierte Quanten entfallen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß in einem bestimmten Korn ein Entwicklungskeim entsteht, erhält man dann, indem man die Wahrscheinlich-

---

[1]) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. J. Eggert, der mich freundlicherweise brieflich auf die Notwendigkeit aufmerksam gemacht hat, diese Quantenverteilung zu berücksichtigen, für diese Anregung meinen besten Dank aussprechen. — [2]) Die Ableitung dieser Gleichung ist in Kürze folgende. $N$ ununterscheidbare Gegenstände können auf $Z$-Felder in $\binom{Z+N-1}{N} = \frac{(Z+N-1)!}{N!\,(Z-1)!}$ verschiedenen Anordnungen verteilt werden. Die Anzahl der günstigen Anordnungen, d. h. der Verteilungen, in welchen ein bestimmtes Feld $n$-fach besetzt ist, ist gegeben durch die Zahl der Anordnungen der restlichen $N-n$ Gegenstände auf den übrigen $Z-1$ Feldern und daher gleich $\frac{(Z+N-n-2)!}{(N-n)!\,(Z-2)!}$. Das Verhältnis der Zahl der günstigen Anordnungen zur Gesamtzahl der möglichen Verteilungen ergibt sich daraus zu

$$\mathfrak{W}(n) = \frac{(Z-1)\cdot\binom{N}{n}}{(Z+N-1)\cdot\binom{Z+N-2}{n}}.$$

Diese Formel ist, wie schon früher erwähnt, die der Newtonschen Formel entsprechende Gleichung der Bose-Einstein-Statistik. Wenn man $N$ und $Z$ gegen Unendlich wachsen läßt und dabei $N/Z = \bar{n}$ konstant hält, ergibt sich die der Poissonschen Verteilungsformel entsprechende Gleichung

$$\mathfrak{W}(n) = \frac{1}{\bar{n}+1}\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^{n}.$$

keit $\mathfrak{W}(Q)$, daß dieses Korn $Q$ Quanten absorbiert, mit der Wahrscheinlichkeit $W_k^{(n)}(Z,Q)$ multipliziert, daß die Absorption von $Q$ Quanten zur Bildung eines Entwicklungskeimes führt. Der Gehalt der Schicht an entwickelbaren Körnern ergibt sich durch Summierung dieses Produktes

$$x = \sum_{Q=0}^{\infty} \mathfrak{W}(Q) \cdot W_k^{(n)}(Z,Q). \tag{9}$$

Für $k = 1$ und $n = 1$ läßt sich diese Formel vereinfachen, denn da nur kleine Werte von $Q$ in Betracht kommen, kann man in der Gleichung

$$W(Z,Q) = \frac{Q}{Z+Q-1}$$

$Q$ gegenüber $Z$ vernachlässigen, so daß Gleichung (9) die Form annimmt

$$x = \sum_{Q=0}^{\infty} \mathfrak{W}(Q) \cdot \frac{Q}{Z}.$$

Da aber andererseits, wie leicht ersichtlich,

$$\sum_{Q=0}^{\infty} Q \cdot \mathfrak{W}(Q) = \overline{Q}$$

sein muß, ergibt sich schließlich für die Anzahl der entwickelbaren Körnchen der gleiche Wert

$$x = \frac{\overline{Q}}{Z},$$

wie wenn man ohne Berücksichtigung der Quantenverteilung über die verschiedenen Körner einfach $x = W_1^{(1)}(Z,\overline{Q})$ setzt.

Für $n = 2$ und $k = 1$ erhält man für $x$ die Gleichung

$$x = \sum_{Q=0}^{\infty} \frac{1}{\overline{Q}+1} \left(\frac{\overline{Q}}{\overline{Q}+1}\right)^{Q} \cdot \frac{Q(Q-1)}{(Z+Q-1)(Z+Q-2)}, \tag{10}$$

deren Summe auch nicht mit Hilfe von Vernachlässigungen in einfacher geschlossener Form dargestellt werden kann. Diese Summe wurde daher

Tabelle 5.

| Im Durchschnitt pro Korn absorbierte Quantenzahl | Ausbeute an entwickelbaren Körnern Die statistische Verteilung der Quanten auf die Körner | |
|---|---|---|
| | wird vernachlässigt | wird nicht vernachlässigt |
| 1 | 0 | 0,003 |
| 2 | 0,003 | 0,008 |
| 5 | 0,025 | 0,034 |
| 10 | 0,080 | 0,085 |
| 100 | 0,648 | 0,54 |
| 1000 | 0,955 | 0,86 |
| 4000 | 0,988 | 0,97 |

für einige Werte von $Q$ numerisch berechnet. Tabelle 5 zeigt die so bestimmten Werte für die Ausbeute an entwickelbaren Körnchen im Vergleich mit den ohne Berücksichtigung der Quantenverteilung erhaltenen Zahlen für $Z = 25$.

Die Berücksichtigung der statistischen Schwankungen in den von den verschiedenen Körnchen absorbierten Quantenmengen liefert, offenbar in Übereinstimmung mit den wirklichen Verhältnissen, bei Belichtungen von einem Quant pro Korn und weniger noch Ausbeuten an entwickelbaren Körnern, während der Formel $x = W_1^{(2)}(Z, \overline{Q})$ eine Empfindlichkeitsschwelle bei $Q = 1$ entspricht. Da mit steigender Belichtung der Einfluß der Schwankungen in der Quantenverteilung zunächst abnimmt und diese Schwankungen außerdem bei größeren Werten von $Q$ immer kleiner werden müssen[1]), erscheint es berechtigt, die betrachtete Quantenverteilung nur zu berücksichtigen, wenn der niedrigste Teil der Schwärzungskurve besonders genau dargestellt werden soll.

### *6. Anwendbarkeit der abgeleiteten Gleichungen.*

Durch Veränderung der drei Parameter $Z$, $n$ und $k$ kann man die Trefferwahrscheinlichkeitskurven die verschiedensten Formen annehmen lassen; es ist daher leicht, die meisten in der einschlägigen Literatur angeführten Schwärzungskurven[2]) durch irgendeine Formel $x = W_k^{(n)}(Z, Q)$ mit guter Annäherung darzustellen. Das wäre aber in den meisten Fällen eine reine formale Annäherung, und man dürfte dann den Größen $Z$, $n$ und $k$ keine bestimmte physikalische Bedeutung beilegen. Diese Gleichungen können ja auf Schichten mit mehreren Teilchenlagen sinngemäß nur angewendet werden, wenn die Verteilung der Absorption auf die verschiedenen Kornlagen bekannt ist. Zur Darstellung der Schwärzungskurven von Schichten aus ungleich großen Körnern muß außerdem die Korngrößenverteilung bekannt sein[3]). Schließlich ist die Bestimmung des absoluten Wertes von $Z$ nur möglich, wenn die Schwärzungskurve die Zahl der entwickelbaren Körnchen in Abhängigkeit von der durchschnittlich pro Korn absorbierten Anzahl Quanten darstellt; $n$ und $k$ können aus der Form der Schwärzungskurve auch erschlossen werden, wenn nur die Anzahl der entwickelbaren Körnchen in Abhängigkeit von der beliebig gemessenen Belichtung bekannt ist.

---

[1]) Die Formel (9) dürfte schon oberhalb $Q = 1$ allmählich ihre Gültigkeit verlieren. — [2]) So sind z. B. die von J. Eggert u. W. Rahts, a. a. O. angegebenen Schwärzungskurven verschiedener photographischer Negativmaterialien leicht durch Trefferwahrscheinlichkeitskurven anzunähern. — [3]) Vgl. Abschnitt 4 über die Beziehungen zwischen Teilchengröße und Empfindlichkeit.

Untersuchungen, welche allen diesen Anforderungen entsprechen, scheinen noch nicht durchgeführt worden zu sein. Dem Verfasser sind nur zwei Versuchsreihen von W. Meidinger[1]) bekannt, in welchen der Gehalt einer Einkornschicht an entwickelbaren Körnchen in Abhängigkeit von der im Durchschnitt pro Korn absorbierten Anzahl Quanten angegeben wird. Diese beiden Schwärzungskurven zeigt Fig. 4; Kurve *a* entspricht der

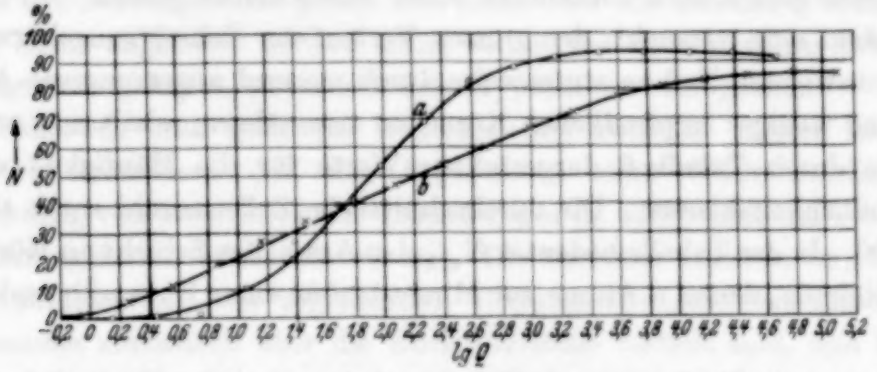



**Fig. 4. Zwei Schwärzungskurven nach Messungen von W. Meidinger. Die Anzahl der entwickelten Körner (% *N*) in Abhängigkeit vom Logarithmus der durchschnittlich pro Korn absorbierten Anzahl Quanten. a) Agfa „Reproduktion", b) Agfa „Spezial".**

Emulsion Agfa „Reproduktion", Kurve *b* der hochempfindlichen Emulsion Agfa „Spezial", die, wie Meidinger anführt, aus Körnern sehr verschiedener Größe besteht. Kurve *a* zeigt nur verhältnismäßig geringe Abweichungen von der Trefferwahrscheinlichkeitskurve $W_1^{(2)}(25, Q)$ in Fig. 1. Vorausgesetzt, daß die Emulsion Agfa „Reproduktion" aus Körnchen ungefähr gleicher Empfindlichkeit besteht[2]), folgt daraus, daß die Körner dieser Emulsion durchschnittlich 25 Zellen enthalten. Der Hauptteil der Körner enthält nur je einen Reifungskeim in der Kornoberfläche und diese Reifungskeime werden durch Anlagerung von durchschnittlich zwei Silberatomen zu Entwicklungskeimen. Allerdings kann man auch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß die untersuchte Emulsion aus Körnern ganz verschiedener Empfindlichkeit besteht, und daß die Überlagerung der verschiedenen $W_k^{(n)}(Z, Q)$-Kurven rein zufällig die Kurve für $n = 2$ und $k = 1$ liefert.

Die zweite Schwärzungskurve läßt sich nicht durch eine einzige $W_k^{(n)}(Z, Q)$-Funktion darstellen. Diese Emulsion (Agfa „Spezial") enthält offenbar Körner sehr verschiedener Empfindlichkeit, denn bei schwachen Belichtungen ist die Zahl der entwickelbaren Körner viel größer, bei Be-

[1]) W. Meidinger, ZS. f. phys. Chem. **114**, 89, 1925. — [2]) Diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht durch die von Meidinger beobachtete geringe Abnahme der mittleren Masse der entwickelten Körner mit steigender Belichtung.

lichtungen von mehr als 100 Quanten pro Korn dagegen wesentlich geringer als bei Agfa „Reproduktion". Die Ausbeuten bei den schwächsten Belichtungen (bei $Q = 0{,}1$ noch 0,05% entwickelbare Körner) zwingen zur Annahme, daß ein kleiner Teil der Körner mindestens in jeder zweiten Zelle einen Reifungskeim enthält, der nach Anlagerung *eines* Silberatoms als Entwicklungskeim wirken kann, so daß im Durchschnitt schon jedes zweite absorbierte Lichtquant ein solches Korn entwickelbar macht.

Indem man versucht, den ganzen Verlauf der Schwärzungskurve von ihrem niedrigsten Teil an stufenweise durch passend angenommene Anteile an immer weniger empfindlichen Körnchen anzunähern, erhält man schließlich die durch Tabelle 6 dargestellten Werte für die Häufigkeit einiger Empfindlichkeitsklassen. Die durchschnittliche Zellenanzahl ergab sich zu $Z = 100$. In der Tabelle bedeutet $N_{n,k}$ den Anteil der Schicht an Körnchen mit $k$ Keimen, denen $n$ Atome zur Mindestgröße eines Entwicklungskeimes fehlen.

Tabelle 6.

| $n$ | $k$ | $N_{n,k}$ in % | $n$ | $k$ | $N_{n,k}$ in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Z/2$ | 2 | 2 | 60 | 5 |
| 1 | $Z/4$ | 6 | 2 | 40 | 10 |
| 1 | $Z$ 10 | 10 | 2 | 20 | 15 |
| 1 | 1 | 15 | 2 | 1 | 20 |

Da die Häufigkeit der Körnchen verschiedener Empfindlichkeit durch die Schwärzungskurve allein nicht eindeutig bestimmt ist, und die oben versuchte Annäherung nur den Zweck haben kann, einen ungefähren Überblick über die relative Häufigkeit von hochempfindlichen und wenig empfindlichen Körnern zu liefern, hätte es keinen Sinn gehabt, die Annäherung genauer durchzuführen und mehr Empfindlichkeitsklassen einzuführen. In Wirklichkeit muß ja der Übergang zwischen den verschiedenen Empfindlichkeiten ein fast kontinuierlicher sein, und es wird sicher auch vorkommen, was hier nicht berücksichtigt wurde, daß den verschiedenen Reifungskeimen eines Kornes nicht gleich viel Silberatome zur Mindestgröße eines Entwicklungskeimes fehlen.

Die Verteilung der Reifungskeime könnte man bestimmen, indem man untersucht, wie die relative Häufigkeit der verschiedenen Größenklassen unter den entwickelten Körnern vom Grad der Belichtung beeinflußt wird. Es wäre dann ein indirekter Beweis für die Brauchbarkeit der verwendeten physikalischen Hypothesen (die einer direkten experimentellen Nachprüfung gegenwärtig nicht zugänglich sind), wenn sich mit Hilfe der auf diesem Wege ermittelten Reifungskeimverteilung die Schwärzungskurve

mit guter Annäherung darstellen ließe. Noch eine weitere Prüfung der Annahmen erscheint durchführbar. Meidinger[1]) hat in einer unempfindlichen Emulsion mit sehr großen Körnern durch schwaches Anentwickeln und Fixieren die Ansatzstellen der Entwicklung mikroskopisch sichtbar gemacht[2]). Die Beziehung der pro Korn absorbierten Anzahl Quanten zu der Zahl der Entwicklungsansatzstellen pro Korn, die entweder der Anzahl der Reifungskeime gleich sein muß, oder aus ihr und $Q$ verhältnismäßig leicht abgeleitet werden kann, sollte eine zuverlässigere Prüfung[3]) der zugrunde gelegten physikalischen Hypothesen ermöglichen.

Schließlich muß noch ein Widerspruch[4]) zwischen einigen hier verwendeten Annahmen und den Ergebnissen einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung von Reinders und Hamburger (a. a. O.) über die Verteilung der Reifungskeime behandelt werden. Die Verfasser nahmen an, daß die Silbersulfidmoleküle des sogenannten Reifungsschwefelsilbers unabhängig voneinander statistisch über die Kornoberfläche verteilt sind, und berechneten, daß die Häufigkeit von Aggregaten dieser Moleküle mit steigender Größe sehr rasch abnimmt.

Danach müßte ein Korn mit einem Reifungskeim, der durch Anlagerung von zwei Silberatomen zu einem Entwicklungskeim wird (wie oben für die Körner der Emulsion Agfa „Reproduktion" angenommen wurde), mindestens 100 Reifungskeime enthalten, denen je drei Silberatome zur Mindestgröße eines Entwicklungskeimes fehlen. Da aber die Wahrscheinlichkeit von drei Treffern in einer beliebigen Oberflächenzelle außer bei sehr geringen $Q$-Werten viel größer ist als die Wahrscheinlichkeit von zwei Treffern in einer bestimmten Zelle, müßte dann die Schwärzungskurve durch Überlagerung vieler $W^{(3)}_{\max}(Z, Q)$-Kurven gebildet sein und nicht durch eine einzige $W^{(2)}_{1}(Z, Q)$-Kurve. Dagegen kann eingewendet werden, daß in diesem Falle die Empfindlichkeit, im Gegensatz zu Meidingers[5]) Beobachtungen an der Emulsion Agfa „Reproduktion", sehr stark von der Korngröße abhängen müßte (vgl. Fig. 3). Auch daß der gleiche Autor[6])

---

[1]) W. Meidinger, Phys. ZS. **36**, 312, 1935. — [2]) Dabei beobachtete der Verfasser, daß die Körner der untersuchten Emulsion bei chemischer Entwicklung meist nur *eine*, selten zwei oder mehr Entwicklungsansatzstellen zeigten, bei physikalischer Entwicklung dagegen zahlreiche. — [3]) Hier müßte allerdings berücksichtigt werden, daß Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den nach der Theorie zu erwartenden, z. B. auch durch Regression verursacht werden können, sowie durch den Umstand, daß Aggregate von Silberatomen nicht nur, wie der Einfachheit wegen zunächst angenommen wurde, in der Kornoberfläche entstehen. — [4]) Auf diesen Widerspruch wurde der Verfasser ebenfalls von Herrn Prof. J. Eggert aufmerksam gemacht. — [5]) W. Meidinger, ZS. f. phys. Chem. **114**, 89, 1925. — [6]) W. Meidinger, Phys. ZS. **36**, 312, 1935.

an Körnchen einer anderen Emulsion nur eine Entwicklungsansatzstelle pro Korn beobachteten konnte, spricht gegen die von Reinders und Hamburger berechnete Verteilung der Moleküle des Reifungsschwefelsilbers. Es erscheint daher wahrscheinlicher, daß sich die Silbersulfidmoleküle nach einer Vermutung von Arens und Luft (a. a. O.) auf der Oberfläche des Bromsilberkornes bewegen können, so daß es zur Bildung größerer Aggregate kommt, oder daß das erste bei der Reifung gebildete Silbersulfidmolekül die Bildung weiterer solcher Moleküle in seiner unmittelbaren Nachbarschaft katalysiert. Die obigen Überlegungen führen auch zu der Annahme, daß die Koagulation von Silberatomen bei Abwesenheit von Reifungskeimen viel weniger leicht stattfindet, so daß zur Bildung eines Entwicklungskeimes in einer Zelle ohne Reifungskeim viel mehr als vier bis fünf Quanten absorbiert werden müssen.

### *7. Zusammenfassung.*

Es wird gezeigt, daß die von jedem einzelnen Korn einer Einkornschicht aus gleich großen Körnern absorbierten Quantenmengen bei nicht zu kleinen Belichtungen nicht wesentlich voneinander abweichen können, so daß es nur von der Verteilung der Absorptionsstellen in jedem Korn abhängen kann, ob dieses bei einer bestimmten Belichtung entwickelbar wird oder nicht.

Die Koagulationstheorie des latenten Bildes wird mathematisch faßbar gemacht durch die Vorstellung, daß jedes Halogensilberkorn gewissermaßen aus einer Anzahl von Zellen besteht, deren Größe der durchschnittlichen Beweglichkeit der photolytisch gebildeten Elektronen entspricht, und daß alle innerhalb einer solchen Zelle absorbierten Lichtquanten zum Aufbau eines einzigen Aggregates von Silberatomen beitragen. Ein Korn ist entwickelbar, wenn in einer zur Ausbildung eines Entwicklungskeimes günstigen (allenfalls einen Reifungskeim enthaltenden) Zelle die erforderliche Anzahl von Lichtquanten absorbiert wird.

Die Parameter $Z$, Zellenanzahl pro Korn, $n$, die zur Entstehung eines Entwicklungskeimes erforderliche Anzahl in einer Zelle absorbierter Quanten, und $k$, die Anzahl der günstigen Zellen pro Korn, werden eingeführt und für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Korn durch Absorption von $Q$ Quanten entwickelbar gemacht wird, die Gleichungen abgeleitet

$$W_1^{(n)}(Z,Q) = \frac{\binom{Q}{n}}{\binom{Z+Q-1}{n}} \quad \text{und} \quad W_k^{(n)} = 1-(1-W_1^{(n)})^k.$$

Die Beziehung zwischen Teilchengröße und Empfindlichkeit ist von der Verteilung der Reifungskeime abhängig; die größeren Teilchen sind aber jedenfalls empfindlicher.

Bei geringen Belichtungen wird auch die statistische Verteilung der absorbierten Lichtquanten auf die verschiedenen Körner berücksichtigt und für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes Korn $Q$ Quanten absorbiert, wenn im Durchschnitt auf ein Korn $Q$ Quanten entfallen, wird die Gleichung abgeleitet

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{1}{\bar{Q}+1}\left(\frac{\bar{Q}}{\bar{Q}+1}\right)^{Q}.$$

Die abgeleiteten Gleichungen sind dazu bestimmt, die photographische Schwärzungskurve und ihre Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Emulsion mit besserer Annäherung darzustellen als die bisher üblichen Formeln, die nur auf Schichten aus gleichartigen Körnchen anwendbar sind. Sie verlangen aber deshalb eine eingehendere experimentelle Untersuchung (Verteilung der Absorption auf die einzelnen Kornlagen, Korngrößenverteilung, Bestimmung der Anzahl der entwickelbaren Körner in Abhängigkeit von der durchschnittlich pro Korn absorbierten Quantenmenge) und können an dem vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht nachgeprüft werden, doch werden Methoden zur Prüfung der Gleichungen und der ihnen zugrunde gelegten physikalischen Hypothesen angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. Lohr danke ich herzlichst für sein ständiges Interesse und die Förderung meiner Arbeiten.

*Brünn*, Physikalisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule, November 1935.

*Nachtrag bei der Korrektur.* Die in der vorliegenden Arbeit gemachten Voraussetzungen über die Ausgleichung der Schwankungen in der Verteilung der absorbierten Quanten über die verschiedenen Körner einer photographischen Schicht beruhen auf bloßen Schätzungen der Bildung eines zeitlichen Mittelwertes. In einer folgenden Arbeit soll gezeigt werden, wie sich diese Mittelwertsbildung rechnerisch genau darstellen läßt.

# Berichtigung zu der Arbeit „Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I.“ [1]).

Von **Hans Awender, Alfred Thoma** und **David M. Tombs** in Berlin.

(Eingegangen am 6. Dezember 1935.)

Die Herren W. Henneberg und A. Recknagel aus dem Forschungsinstitut der AEG., Berlin-Reinickendorf, haben uns freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß die Bahnen des Elektrons beim Fehlen des Magnetfeldes keine Geraden sein können. Dieses von uns abgeleitete Ergebnis ist der Vernachlässigung in Gleichung (36) auf S. 206:

$$r^{14/3} \approx r^4,$$

d. h.

$$r^{2/3} \approx 1$$

zuzuschreiben; hierdurch wird das Potential konstant [vgl. Gleichung (22) auf S. 205]. Bei konstantem Potential müssen die Elektronen Geradenbahnen beschreiben.

Um Dimensionsschwierigkeiten zu vermeiden, müßte von Gleichung (37) ab mit folgender Annahme gerechnet werden. Man setzt:

$$r^{14/3} \approx r^4 \cdot \bar{r}^{2/3},$$

wobei $\bar{r}$ eine durch $a < \bar{r} < R$ eingeschränkte Länge (Mittelwert von $r$) ist. Dadurch ändert sich von Gleichung (37) bis Gleichung (44) nichts, wenn man anstelle der Konstanten

$$b = \frac{2}{m C_2^2} (C_1 - eA)$$

die Konstante

$$\bar{b} = \frac{2}{m C_2^2} (C_1 - eA \bar{r}^{2/3})$$

setzt.

Damit ist natürlich der Schluß, daß die Elektronen ohne Magnetfeld sich auf Geraden bewegen, hinfällig.

Die Herren Henneberg und Recknagel haben für folgenden Spezialfall unter Benutzung des Potentialfeldes $\varphi = A r^{2/3}$ die Elektronenbahnen

---

[1]) ZS. f. Phys. **97**, 202—210, 1935, Nr. 3/4.

angegeben. Treten die Elektronen aus der Kathode vom Radius $a$ mit einer Geschwindigkeit $v_a$ gemäß

$$\frac{m}{2} v_a^2 = -eA \cdot r\, a^{2/3}$$

aus, so ist die Bahn eines unter dem Winkel $\alpha$ austretenden Elektrons in Polarkoordinaten $r$, $\psi$

$$r = a \cdot \frac{\sin^{3/4} \alpha}{\sin^{3/4} (\alpha - \frac{4}{3} \psi)}.$$

Die Bahnen sind keine Geraden, sondern hyperbelähnliche Linien, die auf den Raum $|\psi| < \frac{3}{8} \pi$ beschränkt sind.

In den Fig. 2 und 3 auf S. 207 ist uns bei der Korrektur folgender Fehler unterlaufen. Die Bezeichnungen $r^{14/3}$ und $r^4$ sind in jeder Figur zu vertauschen.

Für die Mitteilung der Berichtigung sind wir den Herren W. Henneberg und A. Recknagel vom Forschungsinstitut der AEG. zu Dank verpflichtet.

# Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften“[1]).

Von **H. Castelliz** in Wien.

(Eingegangen am 4. Dezember 1935.)

Da es sich gezeigt hat, daß Mißverständnisse möglich sind, füge ich meiner oben zitierten Arbeit zur größeren Deutlichkeit die folgende Bemerkung bei.

Die im letzten Teil beschriebene kurze Untersuchung über die quantitative Übereinstimmung der gemessenen Kraft mit dem theoretischen Lichtdruck wurde lediglich aus dem Grunde angestellt, um — wenigstens überschlagsartig — zu sehen, ob der beobachtete Effekt überhaupt die „richtige Größe“ hat. Mehr konnte schon mit Rücksicht auf die zur Messung der Strahlungsenergie verwendeten Hilfsmittel im Hinblick auf die bekannten Schwierigkeiten derartiger kalorimetrischer Messungen nicht angestrebt werden. Der Vergleich mit der Theorie hat also nur orientierende Bedeutung.

---

[1]) ZS. f. Phys. **96**, 671, 1935.

# Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs*).

Von **Hans Lues** in München.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935.)

**Messungen der Suszeptibilität des Sauerstoffs zwischen 286 und 600° abs. geben mit zunehmender Temperatur zunehmende Abweichungen vom Gesetz $\chi T = \text{const}$.**

Gasförmiger Sauerstoff galt bisher als klassisches Beispiel für ideal paramagnetisches Verhalten. Die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes (spezifische Suszeptibilität $\chi$ mal absolute Temperatur $T = \text{const}$), galt als sicher, obwohl im Gebiet höherer Temperatur überhaupt nur die Messung von Curie aus dem Jahre 1895 vorlag, der zwischen 293 und 723° abs. (450° C) innerhalb $\pm 2\%$ das genannte Gesetz erfüllt fand. 1926 hat Lehrer in anderem Zusammenhang einige Messungen über die Temperaturabhängigkeit gemacht und fand — innerhalb von $\pm 1^1/_2\%$ bei allerdings wenig Meßpunkten — zwischen 290 und 520° abs. konstantes $\chi T$. Bei tieferen Temperaturen liegen neben älteren Arbeiten neue aus dem Leidener-Institut[1]) vor, die als sicher im Widerspruch zu dem Curieschen Gesetz gedeutet werden. Die beobachteten Abweichungen waren ursprünglich in der üblichen Curie-Weissschen Formulierung

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}; \quad \Theta = -1{,}7,$$

späterhin durch die Darstellung

$$\chi = \frac{C}{T} + a; \quad a = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$$

gedeutet worden.

Der Zweck unserer Untersuchung ist, im Bereich höherer Temperatur die Suszeptibilität von Sauerstoff bei normalem Druck zu messen. Als Methode wurde die von Lehrer gewählt, welche Differenzen der Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen liefert. Es ergaben sich wider Erwarten beträchtliche und mit steigender Temperatur systematisch zunehmende Abweichungen, welche z. B. durch einen anomal hohen Diamagnetismus des $O_2$-Moleküls von $\sim -20 \times 10^{-6}$ gedeutet werden können.

*) Dissertation, angenommen von der Philos. Fak. II. Sekt. der Universität München am 12. Juli 1933.

[1]) E. C. Wiersma, W. J. de Haas u. W. H. Capel, Comm. Leiden Nr. 215, 1931.

Wir halten diese Deutung für nicht wahrscheinlich, sondern glauben, daß andere Gründe für die zu langsame Abnahme von $\chi$ mit der Temperatur verantwortlich sind (näheres unter VI.).

### *1. Methode und Apparatur.*

Ein horizontaler Glaszylinder (im Rohr $ABCD$, Fig. 1) hat längs $AB$ die Temperatur $T_1$, längs $CD$ die Temperatur $T_2$; die Volumsuszeptibilitäten sind also verschieden ($\varkappa_1$ bzw. $\varkappa_2$), so daß im homogenen Felde zwischen den Polen $PP$ an der Stelle $BC$ eine Kraft auftritt; diese wird durch die Druckdifferenz

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 (\varkappa_2 - \varkappa_1) \quad (1)$$

gemessen, indem das Rohr von $A$ nach $D$ außerhalb des Magnetfeldes durch ein Rohrsystem geschlossen ist, in welchem das Strömungsmanometer $M$ liegt.

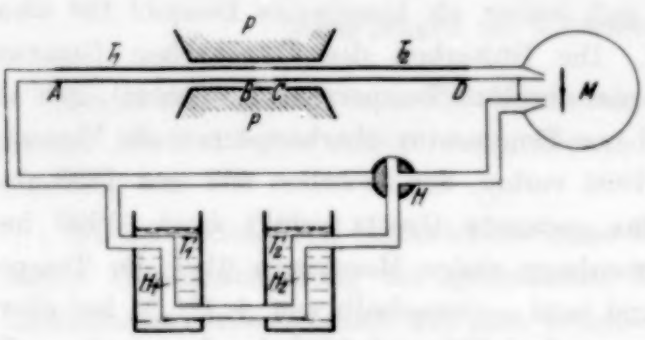



Fig. 1. Schematische Anordnung des Versuchs.

Aus Formel (1) folgt, wenn die Volumsuszeptibilität $\varkappa$ durch die Massensuszeptibilität $\chi$ ersetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} \chi = \frac{\varkappa}{\delta} &= \varkappa \frac{p_0 T}{\delta_0 p T_0} \\ \Delta p &= \text{const} \left( \frac{\chi_2}{T_2} - \frac{\chi_1}{T_1} \right) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Wird für $\chi$ die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes angenommen, so erhält man aus $\chi T = C$

$$\Delta p = \text{const}\, C \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \quad (3)$$

Für $T_1 \gg T_2$ wird sich in der Berechnung von

$$\left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right),$$

eine fehlerhafte Bestimmung von $T_2$ wesentlich bemerkbar machen, während ein ungenaues $T_1$ keinen großen Einfluß hat. Darum wurde die Temperatur des Kühlwassers für den Bereich $CD$ mit einem $^1/_{10}{}^0$-Thermometer abgelesen und außerdem eine eventuelle vorhandene Temperaturdifferenz

zwischen Gas- und Kühlwasser mit einem Thermoelement, dessen eine Lötstelle im Rohr innerhalb $CD$ und dessen andere Lötstelle im Kühlwasser lag, gemessen. $T_1$ wurde mit einem — bezüglich der Eichung öfters kontrollierten — Silber-Konstantan-Thermoelement gegen Eis bestimmt. Da das Feld nur auf einer verhältnismäßig kurzen Strecke homogen ist, muß man die Temperaturänderung auf einer möglichst kleinen Strecke erzwingen. Aus Vorversuchen[1]) erwies sich folgendes Rohr als das brauchbarste: Auf die Außenwand eines Porzellanrohres von 85 cm Länge und 4 mm lichter Weite, innen glasiert, wurde zu gutem Temperaturausgleich ein Kupfermantel, etwa 35 cm lang, elektrolytisch niedergeschlagen (Zone $AB$). Um diesen Mantel wurde, durch Glimmer isoliert, eine Heizung aus Manganindraht bifilar gewickelt. Die Enden waren noch mit einer Zusatzheizung versehen. Durch geeignete Wahl der Heizströme in Haupt- und Nebenwicklung war die Konstanz auf einer Strecke von über 15 cm auf 0,2%, an der Stelle der größten Inhomogenität des Feldes auf weniger als 0,1% gesichert. Der Bereich $CD$, auch etwa 35 cm lang, wurde mit Wasser von Zimmertemperatur, welches einem großen Wassertank (Trägheitsthermostat) entnommen wurde, gekühlt. Hier war die Konstanz noch besser als im Teil $AB$. Um die Magnetpole vor der Ausstrahlung des Heizteiles zu schützen, war die Heizung mit einem wasserdurchflossenen, doppelwandigen Messingrohr umgeben. Fig. 2 zeigt den Temperaturverlauf im Inneren eines so gebauten Heizrohres.

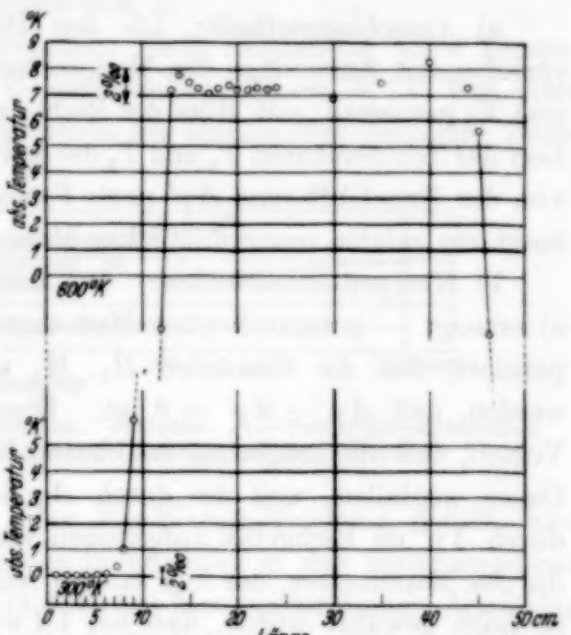



Fig. 2. Temperaturverteilung im Rohr.

Das Magnetfeld betrug bei den ersten Meßreihen etwa 9000 Gauß, später 7000 Gauß; es wurde auf $^1/_2$% gehalten und durch Induktionsspule kontrolliert.

[1]) Aus Platzmangel sei auf diese Versuche nicht näher eingegangen. Es wurden bei den Untersuchungen verschiedene Rohre, mit verschiedenen Querschnitten und Längen, benutzt; siehe auch unter V.

Das Strömungsmanometer[1]) war nach den Angaben von W. Gerlach und H. Mayer[2]) gebaut. Das Spiegelchen hing an einem Quarzfaden und konnte mit seinem Faden bequem herausgenommen und durch ein System anderer Empfindlichkeit ersetzt werden. Lehrer (l. c.) eichte das Strömungsmanometer absolut durch die zwischen zwei vertikalen Gassäulen ($H_1$, $H_2$ in Fig. 1) verschiedener Temperatur $T_1'$, $T_2'$ (Dichte $\delta_1$, $\delta_2$) herrschende Druckdifferenz

$$\Delta p' = (\delta_2 - \delta_1) \cdot g \cdot h = \text{const} \cdot (1/T_2' - 1/T_1'). \qquad (2)$$

Bei Relativmessungen ist die Kenntnis des $h$ unnötig und man kann darum im Eichgefäß Röhren mit verhältnismäßig großer innerer Weite verwenden und so den Strömungswiderstand klein halten.

Es wurde nach drei verschiedenen Methoden gemessen:

a) *Ausschlagsmethode*: Die den Drucken $\Delta p$ nach Formel (1) entsprechenden Ausschläge des Manometers $M$ werden als Funktion von $T_1$ und $T_2$ gemessen; mit Hilfe der Eichvorrichtung $H_1$, $H_2$ wird durch Variation der Temperaturen $T_1'$ und $T_2'$ die Abhängigkeit der Manometerausschläge von der Druckdifferenz $\Delta p'$ nach Formel (2) geprüft. Diese Messung verlangt ein relativ unempfindliches Manometer.

b) *Kompensationsmethode*. Die den Drucken $\Delta p$ — ebenso wie bei a) erzeugt — entsprechenden Manometerausschläge werden dadurch kompensiert, daß die Gassäulen $H_1$, $H_2$ auf solche Temperaturen gebracht werden, daß $\Delta p - \Delta p' = 0$ ist. Diese Kompensationsmethode hat den Vorteil, daß alle möglichen denkbaren Korrektionen wegen des strömenden Gases wegfallen, weil die durch $\Delta p$ im Magnetfeld erzeugte Strömung durch $\Delta p'$ im Eichgefäß aufgehoben wird. Ihre Empfindlichkeit ist durch die des Manometers, das hier nur als Nullinstrument dient, bedingt, welche so hoch gewählt wurde, daß bei 1,7 m Skalenabstand eine Temperaturdifferenz der beiden Gassäulen $T_1' - T_2' = 1^0$ ($H \sim 20$ cm) 100 mm Ausschlag gab. Diese Methode b) ist die sicherste und genaueste.

c) *Retorsionsmethode*. Ohne Benutzung des Eichgefäßes wird durch Retorsion des Fadens des Manometersystems der durch $\Delta p$ erzeugte Ausschlag rückgängig gemacht.

### *II. Beispiel einer Messung nach der Kompensationsmethode.*

Wie oben gezeigt, ist bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes die vom Magnetfeld erzeugte Druckdifferenz proportional $(1/T_2^2 - 1/T_1^2)$ ($T$ = Tempe-

[1]) L. Heis, Phys. ZS. **25**, 326, 1924. — [2]) W. Gerlach u. H. Mayer, ZS. f. techn. Phys. **10**, 458, 1929.

raturen im Heizrohr) und die vom Eichgefäß zur Kompensation nötige Druckdifferenz proportional $(1/T_2' - 1/T_1')$; ($T'$ = Temperaturen im Eichgefäß). Wenn wir zur Abkürzung

$$(1/T_2^2 - 1/T_1^2) = M(T)$$

und den zur Kompensation gehörigen — also von $M(T)$ abhängigen — Ausdruck

$$(1/T_2' - 1/T_1') = E(T)$$

und

$$E(T)/M(T) = F$$

setzen, so muß (bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes!) für alle Wertepaare $(T_1, T_2)$ $F$ = const sein. Jede Änderung des $F$ bei Änderung von $M(T)$ bedeutet eine Abweichung vom Curie-Gesetz.

Die Messung verlief folgendermaßen: Nach Einstellung einer Temperaturdifferenz von ungefähr 150° C [entsprechend einem $M(T)$ von etwa $6{,}5 \cdot 10^{-6}$] wurde eine Nullpunktskontrolle des Manometers gemacht: Beide

**Fig. 3. Beispiel einer Kompensationsmessung. Ordinate: $\Delta t$ = Temperaturdifferenzen im Eichgefäß. Abszisse: Zugehörige Stellung des Manometers.**

Bäder des Eichgefäßes sind mit einer Eis-Wasser-Mischung gefüllt (also $T_1' = T_2' = 0$); beim Einschalten des Eichgefäßes in den Strömungskreis mittels des Hahnes $H$ (siehe Fig. 1) darf das Manometer keinen Ausschlag geben. Nach dieser Kontrolle wurde ein Bad des Eichgefäßes auf 0° gehalten und das andere *ungefähr* auf die zum Kompensieren nötige Temperatur gebracht, darauf das Magnetfeld erregt. Es bleibt also ein nicht kompensierter Teil des durch $\Delta p$ erzeugten Ausschlages übrig. Jetzt wurde die Temperatur des einen Eichgefäßes schrittweise geändert und die Restausschläge $\Delta p - \Delta p'$ als Funktion von $T_2'$ [bzw. von $E(T)$] aufgenommen. Die zum Ausschlag 0 nötige Temperatur $T_2'$ bestimmte sich dann durch Interpolation dieser streng geradlinigen Kurven (Fig. 3). Aus den so gemessenen Temperaturen erhält man $E(T)/M(T) = F$. Mehrere Einzelmessungen bei festgehaltener Temperaturdifferenz im Heizrohr [festem $M(T)$] ergaben Schwankungen in $F$ von 0,3 bis 0,5%. Dann wurden die Messungen für eine höhere Temperaturdifferenz im Heizrohr

wiederholt und $F$ erneut bestimmt[1]). Tabelle 1 gibt das Beispiel einer solchen Meßreihe. *Die Änderung des F bei Änderung der Temperatur des Sauerstoffes von rund 420° abs. auf 540° abs. beträgt fast 2%. Es besteht also eine die Meßgenauigkeit wesentlich übersteigende Abweichung von dem Curieschen Gesetz.*

Tabelle 1.

| Heizrohr | | Eichgefäß | | $\text{const}\,\frac{\left(\frac{1}{T_2^2}-\frac{1}{T_1^2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_2$ | $T_1$ | $T_2'$ | $T_2'-T_1'$ | | |
| 419,9 | 288,4 | 273,2 | 33,18 | 625 | Mittel: 624,2 |
| 422,0 | 288,4 | 273,2 | 33,35 | 623 | |
| 422,9 | 288,5 | 273,2 | 33,64 | 625 | |
| 422,9 | 288,5 | 273,2 | 33,72 | 626 | |
| 424,1 | 288,5 | 273,2 | 33,72 | 623 | |
| 425,4 | 288,6 | 273,2 | 34,01 | 625 | |
| 426,2 | 288,6 | 273,2 | 34,01 | 623 | |
| 426,2 | 288,6 | 273,2 | 34,12 | 624 | |
| 427,0 | 288,7 | 273,2 | 34,21 | 625 | |
| 427,2 | 288,6 | 273,2 | 34,14 | 623 | |
| 540,7 | 289,0 | 273,2 | 45,65 | 613 | Mittel: 614,3 |
| 542,7 | 289,0 | 273,2 | 45,88 | 614 | |
| 543,3 | 289,0 | 273,2 | 46,08 | 615 | |
| 544,7 | 289,1 | 273,2 | 46,05 | 614 | |
| 543,2 | 289,1 | 273,2 | 46,05 | 616 | |
| 544,7 | 289,1 | 273,2 | 46,05 | 614 | |
| 544,9 | 289,1 | 273,2 | 46,00 | 614 | |
| 544,5 | 289,1 | 273,2 | 45,98 | 614 | |
| 544,7 | 289,1 | 273,2 | 46,01 | 614 | |
| 544,9 | 289,1 | 273,2 | 46,10 | 615 | |

### *III. Weitere Messungen.*

Lehrer hatte *mit der Ausschlagsmethode* (*a*) für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs zwischen Zimmertemperatur und 500° abs. Gültigkeit des Curieschen Gesetzes gefunden bei einer Sicherheit von $\pm 1^1/_2\%$. Diese Messungen wurden wiederholt und auf einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt mit dem Ergebnis, daß schon innerhalb des Lehrerschen Meßbereiches ebenfalls Abweichungen vom Curieschen Gesetz auftreten; daß bei hoher Temperatur die Abweichungen zunehmen und die gleiche Größe haben wie im Beispiel II. Tabelle 2 gibt die Messungen als Funktion von $M(T) = ((1/T_2^2) - (1/T_1^2))$ wieder[2]): Die

[1]) Die hierdurch bedingte Druckzunahme betrug wegen des großen Volumens der Apparate weniger als 1 mm; sie ist wegen des gleichen Einflusses des Druckes auf die magnetische Kraft und auf die Kompensationskraft nicht zu berücksichtigen. — [2]) Die in Spalte 4 gegebenen Ausschläge sind mittels Eichmessungen auf Proportionalität reduziert.

letzte Spalte zeigt, daß mit steigender Temperatur $\Delta p/M\,(T)$ abnimmt, statt gemäß der Forderung des Curieschen Gesetzes konstant zu bleiben. Betont sei, daß zwei kleine Korrektionen beachtet sind: die Zunahme des Druckes in der Apparatur durch die Heizung auf höhere Temperatur (die Größe $\Delta p$ ist also eigentlich $\Delta p/p$) und die Änderung der Empfindlichkeit

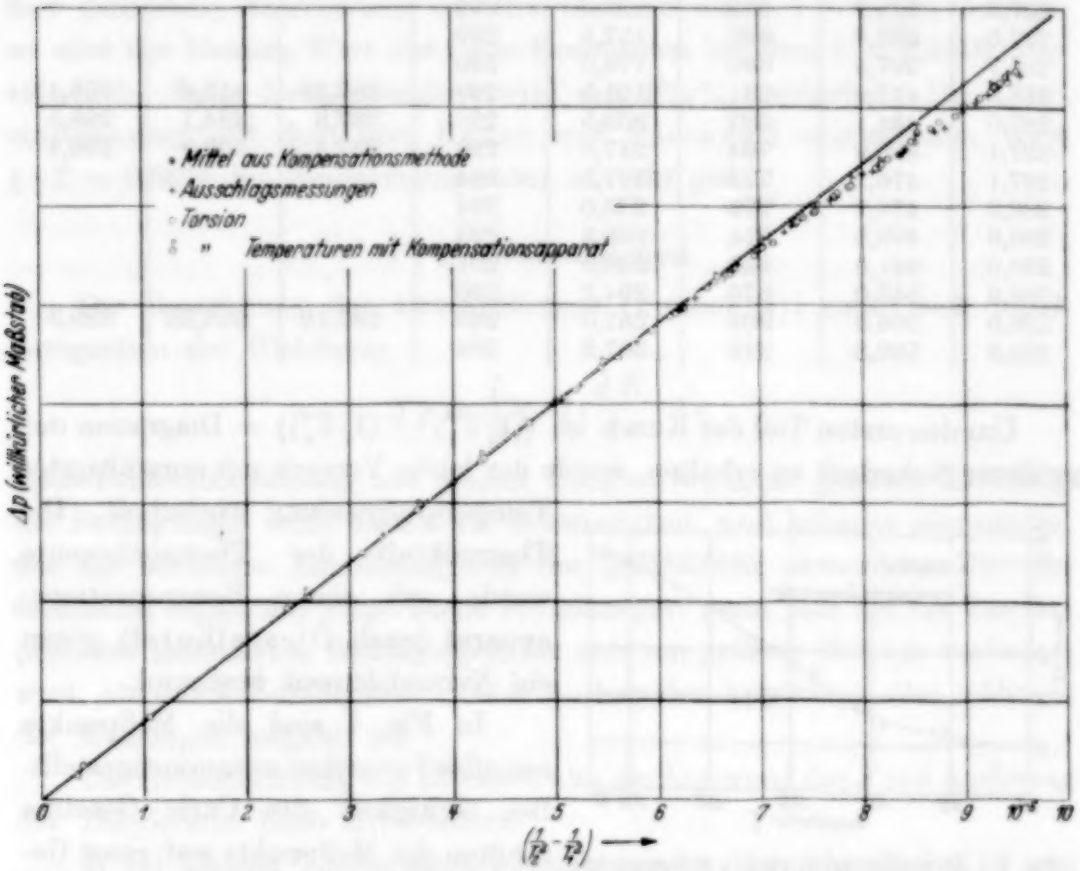



**Fig. 4 Zusammenstellung sämtlicher Messungen.**

infolge der Änderung der Gasreibung im Heizteil. *Kompensationsmethode und Ausschlagsmethode geben also übereinstimmende, mit zunehmender Temperatur zunehmende Abweichungen vom Curieschen Gesetz.*

Eine letzte Versuchsreihe vermied die Verwendung des Eichgefäßes völlig. Die Druckdifferenz wurde aus der Retorsion des Quarzfadens bestimmt (Methode c). Der Ausschlag wurde durch Drehen des Torsionskopfes rückgängig gemacht, der Betrag seiner Drehung mit einem auf den Torsionskopf gesetzten Spiegel gemessen. Die Ergebnisse blieben dieselben wie bei der Ausschlags- und Kompensationsmethode. Dieser Versuch zeigte zugleich die Zuverlässigkeit der Eichung des Strömungsmanometers mit dem Eichgefäß, denn es bestand Proportionalität zwischen der Torsionskraft des Quarzfadens und der Druckdifferenz des Eichgefäßes.

Tabelle 2.
(Ausschlagsmessung. Fülldruck 700 mm.)

| $T_2$ | $T_1$ | $M(T) \cdot 10^4$ | $\Delta p$ | $\frac{\Delta p}{M(T)} = F$ | $T_2^{*1)}$ | $T_1^{*1)}$ | $F^{*1)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 287,4 | 346,4 | 379 | 113,5 | 300 | 287,6 | 346,5 | 301,4 |
| 287,5 | 365,8 | 463 | 138,8 | 300 | | | |
| 286,6 | 375,9 | 509 | 152,0 | 299 | | | |
| 287,5 | 382,8 | 527 | 157,5 | 299 | | | |
| 286,7 | 397,5 | 582 | 174,0 | 299 | | | |
| 286,9 | 417,4 | 641 | 191,5 | 299 | 287,19 | 417,4 | 299,4 |
| 287,0 | 434,1 | 683 | 203,5 | 298 | 287,3 | 434,1 | 298,3 |
| 287,1 | 456,9 | 734 | 217,2 | 296 | 287,4 | 456,9 | 296,4 |
| 287,1 | 476,7 | 773 | 227,5 | 294 | | | |
| 286,9 | 478,7 | 779 | 229,0 | 294 | | | |
| 286,9 | 499,5 | 814 | 238,5 | 293 | | | |
| 286,9 | 521,8 | 848 | 246,9 | 291 | | | |
| 286,9 | 543,0 | 876 | 254,2 | 290 | | | |
| 286,9 | 566,5 | 903 | 261,0 | 289 | 287,19 | 566,95 | 289,3 |
| 286,9 | 589,8 | 929 | 267,3 | 288 | | | |

Um den ersten Teil der Kurve im $((1/T_2^2) - (1/T_1^2)) =$ Diagramm mit größerer Sicherheit zu erhalten, wurde der letzte Versuch mit sorgfältigster Temperaturmessung wiederholt. Die Thermokraft der Thermoelemente wurde mit einem Kompensationsapparat (nach Diesselhorst) gegen ein Normalelement bestimmt.

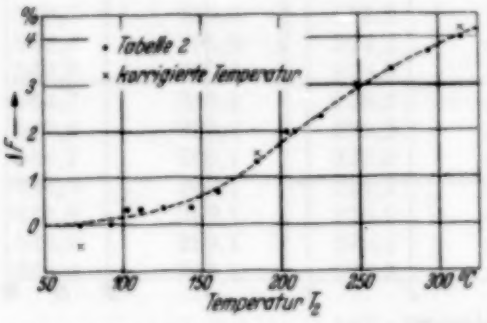



**Fig. 5. Abweichungen vom $\chi T$-Gesetz als Funktion der Temperatur. ● nach Tabelle 2. × nach Tabelle 2 unter Berücksichtigung der „Boyle-Temperatur"-Korrektion.**

In Fig. 4 sind die Meßpunkte aus *allen* Versuchen zusammengestellt. Bei Gültigkeit des Curie-Gesetzes müßten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen.

Die Temperaturabhängigkeit der Abweichungen von dieser Geraden gibt Fig. 5 in größerem Maßstab. Die Ordinatenwerte $\Delta F$ bedeuten die prozentischen Differenzen von $F_T$ gegen die ersten Werte der Tabelle 2.

### *IV. Die „Curie-Konstante" zwischen 300° und 400° abs.*

Eine bei der letzten Messung versuchte Bestimmung des Absolutwertes der Curie-Konstanten ergab für den innerhalb unserer Meßgenauigkeit angenähert *linearen* Teil der Kurve bei tieferen Temperaturen den Wert $C = 0{,}0317$. Dieser Wert dürfte nur um $1^1/_2\%$ sicher sein. Die Apparatur —

[1]) Diese Werte sind unter Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Gasgesetz berechnet (Boyle-Temperaturen).

für Relativmessung gebaut — arbeitete besonders wegen der starken Schwankungen des Systems bei Verwendung eines Eichgefäßes mit dünnen Röhren, die wegen der genauen Kenntnis des $H$ nötig sind, ungenau. Berücksichtigt man, daß der von Lehrer gemessene Absolutwert auf Meßpunkte mit verhältnismäßig großem $((1/T_1^2) - (1/T_2^2))$ zurückgeht, wo die hier gefundene Abweichung von der Geraden schon $1 - 1^1/_2\%$ beträgt, so wird der kleinere Wert der Curie-Konstanten bei ihm, $C = 0{,}0310$, verständlich. Seine Meßgenauigkeit wird mit $1^1/_2\%$ angegeben. Die Übereinstimmung mit dem von Bauer und Piccard[1]) angegebenen Wert $\chi \cdot T = 0{,}0316$ bei Zimmertemperatur ist sehr gut.

### *V. Kontrollmessungen.*

Die Berechnung der Druckdifferenz [Formel (1)] ergibt sich durch Integration der Gleichung

$$\Delta p = \int \varkappa \cdot H \cdot \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}s} \cdot \mathrm{d}s.$$

Eine Fehlerabschätzung aus diesem Integral bei nicht genauer Erfüllung der Bedingungen stößt darum auf Schwierigkeit, weil bekannt sein müßte, *wie* die wirkliche Anordnung von der geforderten abweicht. Die Abschätzung ergibt das Experiment zuverlässiger, wenn jede der für das Experiment geforderten Bedingungen für sich um größere Beträge verändert wird, als durch Zufälligkeiten beim Aufbau der Apparatur oder während der Messungen möglich ist.

Die Größenordnung des Effektes, also die Änderung des $F$ mit Änderung der Temperatur blieb unverändert:

a) bei lokalen Temperaturschwankungen im Heizrohr (Teil $CD$) von 2,5% (statt 0,2% wie im Versuch),

b) bei kleiner Verschiebung des Heizrohres (Verschiebung des Temperaturgefälles in den Beginn des inhomogenen Teiles des Magnetfeldes),

c) bei Variation des Querschnittes und Verengung der Mitte des Heizrohres (d. h. Änderung des Gasvolumens und der Strömungsgeschwindigkeit),

d) bei geringer Neigung der Polschuhe zueinander, also bei einer Inhomogenität des Feldes in Richtung der Temperaturdifferenz,

e) bei größeren Polschuhen, d. h. bei Vergrößerung des Bereiches der Homogenität und bei verändertem Felde,

---

[1]) Vgl. auch die folgende Arbeit von K. E. Mann; die Messungen am Argon, bezogen auf diesen $C$-Wert des $O_2$, stimmen mit Absolutmessungen von Argon überein.

f) bei einem Heizrohr mit kürzeren Temperaturbereichen $AB$ und $CD$,

g) bei verschiedenem Fülldruck (600 bis 780 mm).

Diese Versuche zeigen, daß der Bau des Heizrohres und seine Lage im Magnetfeld den Versuchsbedingungen entsprach. Es bleibt für die Methoden a) und b) noch die Prüfung des Eichgefäßes. Wenn nämlich die Höhen der Gassäulen verschieden sind, gilt statt $\Delta p = \text{const} \cdot ((1/T_2') - (1/T_1'))$ die Formel

$$\Delta p = \text{const}\,(1/T_2' - h_1/h_2 \cdot 1/T_1')$$

und eine nach der ersten Formel berechnete Druckdifferenz zeigt einen Gang gegen die wahre Druckdifferenz. Dieser Gang, der mit größerer Temperaturdifferenz im Eichgefäß wächst, muß sein Vorzeichen ändern, wenn die Temperaturen $T_1'$ und $T_2'$ vertauscht werden und gleichzeitig — wegen der Kompensation — das Eichgefäß „umgepolt" wird. Der Versuch ergab bei verschiedenen Eichgefäßen mit variierter Form der Gassäulen keine solche Änderung.

Schließlich ist noch der Einfluß der Reinheit des Sauerstoffs auf das Versuchsergebnis zu diskutieren. Verunreinigung des Sauerstoffs, der aus erhitztem Kaliumpermanganat gewonnen wurde, kann diese große Abweichung nicht erklären. Selbst für Luft errechnet sich trotz des großen Stickstoffgehaltes nach der Wiedemannschen Mischungsregel eine Änderung des $F$ für die hier benutzten Temperaturintervalle von nur etwa $1^1/_2\,\%$[1]). Messungen bei verschiedener Reinheit des Gases ergaben auch keinen Einfluß auf die Änderung des $F$ mit der Temperatur.

### *VI. Diskussion des Versuchsergebnisses.*

Eine erste mögliche Deutung der Abweichung ersieht man am einfachsten aus folgender Betrachtung. Bezeichnet man das Produkt $\chi_2\, T_2 = C_2$ ($T_2$ = tiefe Temperatur), $\chi_1\, T_1 = C_1$, so lautet Gleichung (3) unter Berücksichtigung, daß $C_1 = f(T_1)$ und daß $T_2$ praktisch stets den gleichen Wert hat (Tabelle 2)

$$\alpha \cdot \Delta p = \frac{C_2}{T_2^2} - \frac{C_1}{T_1^2} = A - B(T) \cdot \frac{1}{T_1^2}.$$

$\Delta p$ als Funktion von $1/T_1^2$ aufgetragen, liefert eine gegen $1/T_1^2$ konkav gekrümmte Kurve. Das gemessene $\Delta p$ ist also kleiner als der Geraden entspricht, d. h. bei hohen Temperaturen ist $B(T) \cdot 1/T_1^2$ größer als das Curie-Gesetz verlangt: die Suszeptibilität nimmt also langsamer ab, als das

[1]) Vgl. auch die Messungen von E. Lehrer an Luft, l. c. S. 248: „Der Einfluß des Stickstoffs wird noch durch die Meßfehler verdeckt".

Curie-Gesetz fordert. Ein solches Verhalten müßte sich ergeben, wenn bei tieferer Temperatur ein bestimmter Prozentsatz $O_4$ vorhanden wäre, das bei höherer Temperatur dissoziiert. Die Durchrechnung dieser Hypothese führt auf einen Unterschied im $O_4$-Gehalt zwischen Zimmertemperatur und rund 300° C von etwas über 2%. Dieser Betrag erscheint uns im Hinblick auf andere Untersuchungen als zu hoch[1]).

Eine zweite Möglichkeit ist die folgende: In Fig. 5 wurde gezeigt, daß die Abweichungen mit steigender Temperatur wachsen. Unter Berücksichtigung des Gasgesetzes ist die Abweichung in erster Annäherung der Temperaturdifferenz proportional (× in Fig. 5). Will man diesen Befund als Abweichung vom Curie-Gesetz darstellen, so ist es gleichberechtigt, dessen Gültigkeit bei hohen oder bei tiefen Temperaturen anzunehmen. Ein spezifischer Einfluß der Dichte kommt, wie in der Arbeit von Mann[2]) gezeigt ist, nicht in Frage; deshalb dürfte die bestehende Möglichkeit, die gefundenen Abweichungen durch die Formel $\chi\,(T-\Theta) = C$, wobei $\Theta = a\delta$ ($\delta$ = Dichte) ist, darzustellen, physikalisch nicht erlaubt sein. Es bleibt also nur ein Einfluß der Temperatur auf die Konstitution des Moleküls übrig. Eine vorerst nur formale Möglichkeit zur Darstellung der Messungen unter Aufrechterhaltung einer nun für hohe Temperaturen gültigen Curie-Konstanten $C$ besteht in der Gleichung

$$\chi = B + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^3}: \begin{cases} B \approx 0;\ D = 266 \\ C_{\text{hohe Temp.}} = 0{,}0307. \end{cases}$$

Eine weitere Diskussion sei zurückgestellt, bis andere im Institut kurz vor der Vollendung stehende Versuche abgeschlossen sind.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach ausgeführt. Für vielfache Hilfe bin ich Herrn H. Buchner und Herrn K. E. Mann dankbar.

*München*, Physikalisches Institut der Universität, November 1935.

---

[1]) Vgl. die Diskussion dieser Fragen durch Wiersma u. Gorter, Physica **12**, Nr. 9/10. 1932. — [2]) K. E. Mann, ZS. f. Phys. **98**, 548, 1935.

# Suszeptibilitätsmessungen an Sauerstoff und Edelgasen *).

Von **K. E. Mann** in München.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935.)

1. Die spezifische Suszeptibilität des Sauerstoffs ist zwischen 1800 und 15000 Örsted unabhängig von der Feldstärke. — 2. Die spezifische Suszeptibilität des Sauerstoffs ist innerhalb 1% für Drucke zwischen 90 und 750 mm Hg und für Feldstärken zwischen 1800 und 15000 Ørsted unabhängig von der Dichte. — 3. Es werden Messungen der Suszeptibilität der Edelgase bezogen auf $\chi_{O_2} = -107{,}7 \cdot 10^{-6}$ ausgeführt. — 4. Diskussion der Edelgassuszeptibilitätswerte.

## *1. Magnetische Untersuchungen an Sauerstoff.*

Anlaß zu nachstehender Untersuchung waren folgende an Sauerstoff gefundenen Effekte:

1. Eine von Lues[1]) gefundene, von der Temperatur abhängige Abweichung vom Curie-Gesetz von etwa 4% zwischen 300 und 600° abs.

2. Die im Leidener Institut gefundenen Abweichungen vom Curie-Gesetz bei tiefen Temperaturen[2]) und hohen Drucken[3]).

3. Die beim Stern-Gerlach-Experiment von R. Schnurmann[4]) gefundene Feldstärkeabhängigkeit der Aufspaltung und die daraus gefolgerte Kopplung des Spinimpulses der Elektronen mit dem Drehimpuls des Moleküls.

4. Die Abnahme der Wärmeleitung[5]) und der inneren Reibung[6]) im Magnetfeld.

5. Die im Anschluß an 2. angestellten Untersuchungen über Absorptionsspektrum[7]) des festen, flüssigen und komprimierten Sauerstoffs, die auf Anwesenheit von $O_4$ schließen lassen.

Die unter 1. genannte Abweichung vom Curie-Gesetz läßt sich darstellen durch ein Curie-Weisssches Gesetz $\chi(T - \Theta) = C$, wobei die Korrektur $\Theta$ der Dichte proportional ist $\Theta = a\varrho$. Hierbei bleibt es allerdings offen, ob $\Theta$ der Dichte proportional oder der Temperatur umgekehrt proportional ist, da bei diesen Versuchen die Dichte durch die Temperatur

---

* Dissertation, von der Philosoph. Fak. II. Sektion der Universität München am 13. Nov. 1935 angenommen.

[1]) Münchener Dissertation 1933. Vgl. H. Lues, ZS. f. Phys. **98**, 537, 1935. [2]) E. C. Wiersma, W. J. de Haas u. W. H. Capel, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 215, 1931. — [3]) J. Woltjer, C. Coppoolse u. E. C. Wiersma, ebenda Nr. 201d, 1929. — [4]) R. Schnurmann, ZS. f. Phys. **85**, 212, 1933. — [5]) H. Senftleben, Ann. d. Phys. **16**, 907, 1933. — [6]) H. Sack, Leipz. Vorträge 1933, S. 25. — [7]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **90**, 1, 1934.

geändert wurde. Auf Grund der im folgenden zu beschreibenden Versuche, die Unabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität von der Dichte bei konstanter Temperatur lieferten, ist die folgende Darstellungsart vorzuziehen:

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{a'}{T}} = \frac{C}{T\left(1 - \frac{a'}{T^2}\right)} = \frac{C}{T}\left(1 + \frac{a'}{T^2}\right) \quad \text{wegen} \quad \frac{a'}{T^2} < 1,$$

$$\text{also} \quad \chi = \frac{C}{T} + \frac{D}{T^3},$$

eine Schreibweise, die in Einklang ist mit der allgemeinen Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus

$$\chi = B + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^3},$$

wie sie neuerdings auf Grund theoretischer Überlegungen und experimenteller Daten von Gorter, Oenney und Schlapp und Kramers[1]) bevorzugt wird. [Diese Gleichung wird nach einer Bemerkung von Borelius[2]) auch mit gutem Erfolg auf Metalle und Legierungen angewendet[3])]. Wegen der noch ungeklärten Sättigung, welche die Wärmeableitungs- und Zähigkeitsabnahme im Magnetfeld zeigen, und vor allem wegen des unter 3. genannten Effektes war die Feldstärkeabhängigkeit des Produktes $\chi \cdot T = C$ für konstante Temperatur zu untersuchen.

*1. Meßmethode.* Zur Messung wurde die Lehrersche[4]) Methode verwendet, weil hier statt der Differenz zwischen zwei verschiedenen Medien direkt die Differenz der Volumensuszeptibilitäten eines und desselben Gases bei verschiedenen Temperaturen zur Messung kommt.

Das horizontale Gasrohr $A$—$D$ (Fig. 1) hat längs der Strecke $A$—$B$ die Temperatur $T_1$, längs $C$—$D$ die Temperatur $T_2$. Bei angelegtem Magnetfeld $H$ tritt an den Enden des Rohres die im Manometer gemessene Druckdifferenz

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 (\varkappa_2 - \varkappa_1) \qquad (1)$$

---

[1]) H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **36**, 17, 1933. — [2]) G. Borelius, Handb. d. Metallphysik **1** (1), S. 267. — [3]) Eine Entwicklung in Reihen ist bei variablem $\Theta$ der Curie-Weissschen Schreibart vorzuziehen, auch um Schlüsse zu vermeiden, wie sie G. Foex bei der Besprechung der Meßergebnisse von Coppoolse und Wiersma (l. c.) zieht, der die Abweichung vom Curie-Weissschen Gesetz als plötzliche Änderung des Moments des $O_2$-Moleküls bei einer bestimmten Temperatur deutet, um im $1/\chi$—$T$-Diagramm zwei Gerade, die einen mehr oder weniger spitzen Winkel bilden, zu erhalten. (G. Foex, Mem. des Sciences phys. **27**, 14, 1935.) — [4]) E. Lehrer, Ann. de Phys. **81**, 229, 1926.

auf, wenn $k_2$ die Volumensuszeptibilität im Teil der Temperatur $T_2$, $k_1$ im Teil $T_1$ bedeutet. Führen wir in Gleichung (1) die Suszeptibilität $\chi_{mol}$ pro Mol ein, gemäß der Gleichung

$$k = \chi_{mol} \cdot \frac{\delta}{M} = \chi_{mol} \cdot \frac{p}{RT}$$

($R$ = Gaskonstante pro Mol), so erhalten wir

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \cdot \frac{1}{R} \left( \frac{\chi_2 p_2}{T_2} - \frac{\chi_1 p_1}{T_1} \right). \quad (2)$$

Da die Druckdifferenz $\Delta p$ klein gegenüber dem Fülldruck $p$ ist, können wir $p_1 = p_2 = p$ setzen. Bei Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes $\chi \cdot T = C$ geht (2) über in

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \cdot \frac{p}{R} \cdot C \cdot \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right). \quad (3)$$

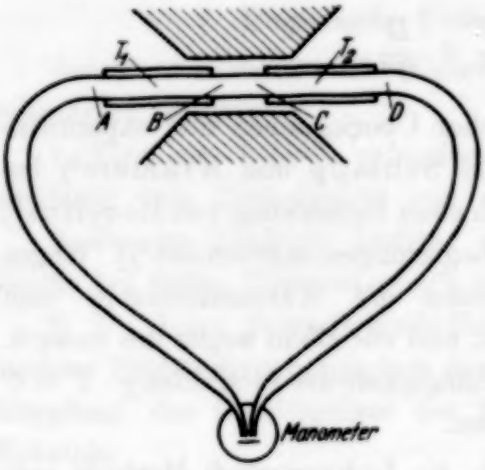


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Nach dieser Gleichung haben Lues und Lehrer bei konstantem $p$ und $H$ die Temperaturabhängigkeit der Curie-Konstante untersucht. Zur Prüfung der $p$- und $H$-Abhängigkeit der Curie-Konstante ist hohe Temperaturkonstanz im Heiz- und Kühlteil erforderlich; zur Erreichung hoher Feldstärken muß das Temperaturgefälle längs der Strecke $B$—$C$ auf eine möglichst kleine Strecke beschränkt werden. Diesem Zweck diente die folgende Konstruktion (Fig. 2).

Das Gasleitungsrohr (Cu-Rohr, 3 mm lichte Weite) liegt im Heiz- und Kühlteil in einem Messingmantel ($20 \times 10$ mm² Querschnitt), beide Teile sind durch ein Neusilberrohr (2 mm lichte Weite) verbunden. Durch den Messingmantel des Heizteiles wird Dampf von siedendem Wasser geleitet, durch den des Kühlteils Wasser von Zimmertemperatur aus einem großen Wärmebehälter. Das Temperaturgefälle konnte so auf 10 mm beschränkt werden, während das Magnetfeld bei allen Stärken über 35 mm Länge auf 1 % homogen war. Die Länge des Gasleitungsrohres ist 40 cm, das Feld an seinem Ende nur noch $1\,^0/_{00}$ des Maximalfeldes, so daß die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung (1), die durch Integration aus der Gleichung

$$\Delta p = \int k \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial s} \, ds$$

entstanden ist, nämlich $k = \text{const}$ für $\text{grad}\, H \neq 0$ und $\text{grad}\, H = 0$ für $\text{grad}\, k \neq 0$, mit genügender Genauigkeit erfüllt sind. Die auftretenden Druckänderungen wurden wieder mit dem von Heis[1]) angegebenen Strömungsmanometer in der für diesen Zweck nach den Angaben von Gerlach[2]) verbesserten Ausführung gemessen. Die Empfindlichkeit des Manometers konnte geändert werden durch verschieden dicke Quarzfäden, durch Ändern des Abstandes des Spiegelchens von den Düsen und durch einen variablen „Nebenschluß" über die beiden Hähne $H_1$, $H_2$ (Fig. 3). Die

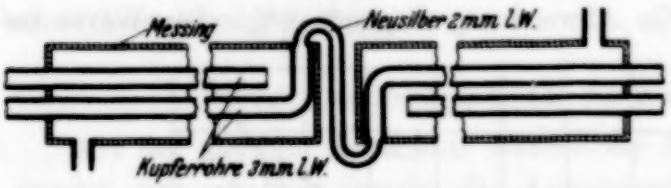



Fig. 2. Heiz- und Kühlrohr.

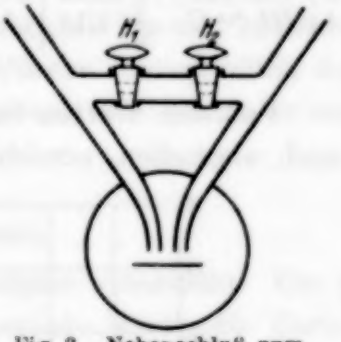



Fig. 3. Nebenschluß zum Strömungsmanometer.

Eichung des Manometers erfolgte wie bei Lehrer (l. c.) durch die zwischen zwei vertikalen Gassäulen der Höhe $h$ und den Temperaturen $T_1'$ und $T_2'$ (den Dichten $\delta_1'$ und $\delta_2'$) — die Temperaturen im Eichgefäß werden zum Unterschied von den Temperaturen $T_1$ und $T_2$ in Gleichung (2) mit einem Strich versehen — auftretende Druckdifferenz

$$\Delta p = (\delta_2' - \delta_1')\, g \cdot h = \frac{\delta_0\, T_0}{p_0} \cdot p \left( \frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'} \right) \cdot g \cdot h.$$

Die Messung der Feldstärke erfolgte mit Induktionsspule und ballistischem Galvanometer, das Galvanometer wurde mit einem Wechselinduktionsnormal auf Proportionalität kontrolliert.

*2. Feldstärkeabhängigkeit der Curie-Konstante.* Vor Beginn oder am Schluß jeder Meßreihe wurde der Proportionalitätsbereich des Manometers durch Eichmessungen festgestellt[3]). Bei größeren Ausschlägen können Abweichungen von der Proportionalität auftreten (Fig. 4, ⊙); durch sorgfältiges Justieren des Spiegelchens vor die Mitte der beiden Düsen kann der Proportionalitätsbereich beträchtlich erweitert werden (Fig. 4, ×). Tabelle 1 zeigt eine Meßreihe für Sauerstoff bei 400 mm Hg.

---

[1]) L. Heis, Phys. ZS. **25**, 326, 1924. — [2]) W. Gerlach u. H. Mayer, ZS. f. techn. Phys. **10**, 458, 1929. — [3]) Es mußte auch stets darauf geachtet werden, ob das Streufeld des Magneten eine Kraft auf das Manometersystem hervorruft. War das der Fall, so wurde $\Delta p$ auch bei kommutiertem Feld gemessen.

Tabelle 1. Feldstärkeabhängigkeit der Curie-Konstante $C$.

| $H$ (Ø) . . . . | 1800 | 1833 | 3523 | 3765 | 5470 | 7350 | 8751 | 10 250 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta p$ (cm Skt.) . | <0,3 > | <0,37> | 1,43 | 1,66 | 3,35 | 6,10 | 8,75 | 11,85 |
| $\Delta p/H^2 \sim C$ . | <0,96> | <1,10> | 1,15 | 1,17 | 1,12 | 1,13 | 1,14 | 1,13 |

| $H$ (Ø) . . . . | 10 860 | 11 180 | 11 620 | 11 900 | 12 500 | 12 860 | 13 870 | 14 290 | 14 500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta p$ (cm Skt.) . | 13,40 | 14,20 | 15,28 | 16,10 | 17,88 | 18,69 | 21,78 | 23,12 | 24,01 |
| $\Delta p/H^2 \sim C$ . | 1,14 | 1,13 | 1,13 | 1,14 | 1,13 | 1,13 | 1,13 | 1,13 | 1,14 |

Von den Werten bei kleinen Ausschlägen, die entsprechend ungenau sind, abgesehen, erreicht die Abweichung nirgends 1%. Die Werte bei

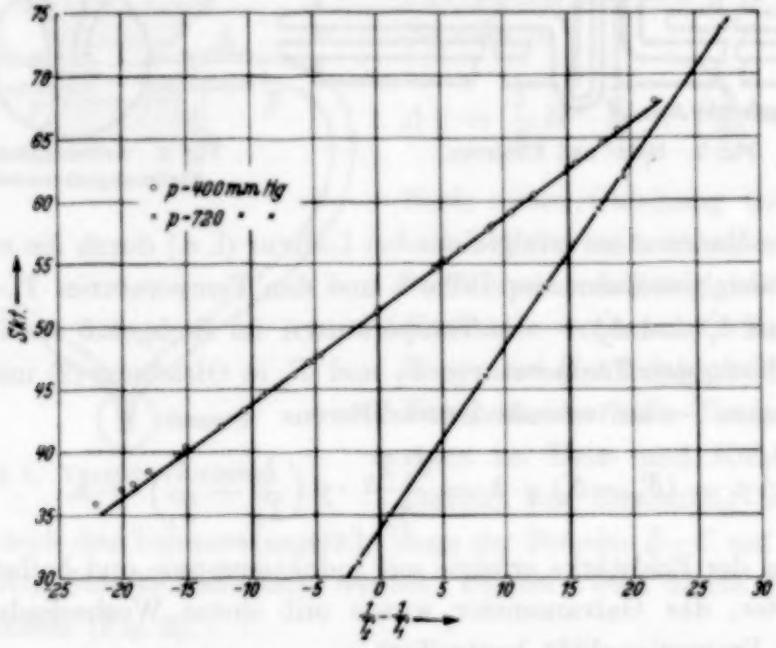



Fig. 4. Eichkurven. o mit Abweichung von Proportionalität, × Proportionalität über großen Bereich.

anderen Drucken zeigen die gleiche Konstanz von $\Delta p/H^2$. Für Luft bei 720 mm Hg wurde das gleiche zwischen 1500 und 10000 Ørsted gefunden.

*3. Druckabhängigkeit der Curie-Konstante.* Über die Druckabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität des Sauerstoffs lagen bereits Messungen von Lehrer vor, die im Bereich 60 bis 700 mm Hg Druckunabhängigkeit der Suszeptibilität auf etwa $\pm 1$% ergeben hatten. Diese Messungen wurden aus den eingangs erwähnten Gründen mit der nunmehr wesentlich verbesserten Methode wiederholt. Sie erfolgten genau wie bei der Feldstärkeabhängigkeit, es wurden die Ausschläge bei verschiedenen Feldstärken gemessen, $\Delta p/H^2$ als Neigung der gefundenen Geraden ermittelt und dann

die ganze Messung bei verändertem Druck wiederholt. Die Meßergebnisse zeigt Tabelle 2. Nach Gleichung (3) soll die Größe $\Delta p/H^2 \cdot p$ unabhängig vom Druck $p$ sein.

Tabelle 2.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ mm Hg . . | 747 | 591 | 456 | 400 | 264 | 90 | Mittel 3,06 ± 1 % |
| $\Delta p/H^2 \cdot p$ . | 3,02 | 3,08 | 3,05 | 3,10 | 3,08 | 3,04 | |

Es ergibt sich somit: *Zwischen* 90 mm *und* 750 mm Hg *und zwischen* 2000 *und* 15000 Ørsted *ist die Differenz der spezifischen Suszeptibilität des Sauerstoffs von* 20° *gegen* 100° C *unabhängig von Druck und Feldstärke mit einer Genauigkeit von* 1 %.

### *II. Die Suszeptibilität der Edelgase.*

Mit der gleichen Apparatur wurden die Edelgase untersucht. Um $\chi$ absolut zu erhalten, wurde die Apparaturkonstante durch die Curie-Konstante des Sauerstoffs bestimmt. Für diamagnetische Gase, für die $\chi_d$ unabhängig von $T$ ist, lautet Gleichung (2)

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \cdot \frac{p}{R} \cdot \chi_d \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{4}$$

Gleichung (3) und (4) liefern

$$\chi_d = \left(\frac{\Delta p}{H^2}\right)_d \left(\frac{H^2}{\Delta p}\right)_{O_2} \cdot \frac{p_{O_2}}{p_d} \frac{\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)_{O_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)_d} \cdot C_{O_2}. \tag{5}$$

Diese Gleichung liefert natürlich nur dann die richtigen Werte für $\chi_d$, wenn $\Delta p_d$ und $\Delta p_{O_2}$ auf gleiche Manometerempfindlichkeit bezogen sind. Da die Manometerempfindlichkeit dem Druck proportional ist, lautet Gleichung (5) vollständig

$$\chi_d = \left(\frac{\Delta p}{H^2}\right)_d \cdot \left(\frac{H^2}{\Delta p}\right)_{O_2} \cdot C_{O_2} \cdot \frac{\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)_{/O_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)_d} \cdot \frac{E_{O_2}}{E_d}\ ^1). \tag{6}$$

Nach Gleichung (6) konnte dann die Suszeptibilität bestimmt werden. Zwischen die Messungen mit den Edelgasen wurden die Eichmessungen mit Sauerstoff eingeschaltet. Während eines Zeitraumes von zwei Monaten

[1]) Unter $E$ ist in Gleichung (6) also die Größe $\dfrac{\Delta p}{\left(\frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'}\right)} \delta_0$ verstanden.

blieb die aus ihnen ermittelte Apparaturkonstante auf $\pm {}^1/_2$ % reproduzierbar. (Als Beispiel: Drei Sauerstoffmessungen lieferten für die Apparaturkonstante die Werte 8,79; 8,74; 8.80.) Die Annahmen, die der $\chi$-Bestimmung nach Gleichung (6) zugrunde liegen, sind:

a) Gültigkeit des idealen Gasgesetzes [bereits in Gleichung (2) enthalten]. Der hier mögliche Fehler liegt weit innerhalb der Meßgenauigkeit, die 1% nicht überschritt, wie eine an Sauerstoff durchgeführte Umrechnung der Temperaturen $T_1$ und $T_2$ auf den idealen Gaszustand zeigte (Lues, l. c., Tabelle 2);

b) in Gleichung (6) ist die Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes für Sauerstoff in dem Temperaturbereich $T_1$ bis $T_2$ enthalten. Da für $T_1$ wieder die Temperatur des siedenden Wassers gewählt war und $T_2$ gleich Zimmertemperatur war, ist durch diese Annahme nach den Messungen von Lues und Lehrer sicher ebenfalls kein Fehler über 1% bedingt.

c) die Annahme der Temperatur*un*abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität der Edelgase. Diese ist z. B. von Lehrer für $CO_2$, $N_2$, Ar, $H_2$ und von Roth[1]) für Ar nachgewiesen.

Die Temperatur $T_2$ wurde mit einem ${}^1/_{10}$ Grad-Thermometer abgelesen; ebenso die Temperaturen $T_1'$ und $T_2'$ im Eichgefäß. Bei Gasen großer Dichte (Krypton, Xenon) ist die Empfindlichkeit des Manometers auf eine kleine Temperaturdifferenz im Eichgefäß so groß, daß schon Temperaturdifferenzen von ${}^1/_{10}{}^0$ im Eichgefäß Ausschläge von über 100 mm lieferten. Da hierfür die Ablesegenauigkeit der Thermometer nicht mehr ausreichte, wurde $\left(\text{wegen } \frac{1}{T_2'} - \frac{1}{T_1'} \approx \frac{\Delta T}{T'^2}\right) \Delta T$ mit Thermoelement und Galvanometer und nur die mittlere Temperatur $T'$ mit einem Thermometer bestimmt. Die Gase wurden spektral rein mit Analysenschein von der Gesellschaft

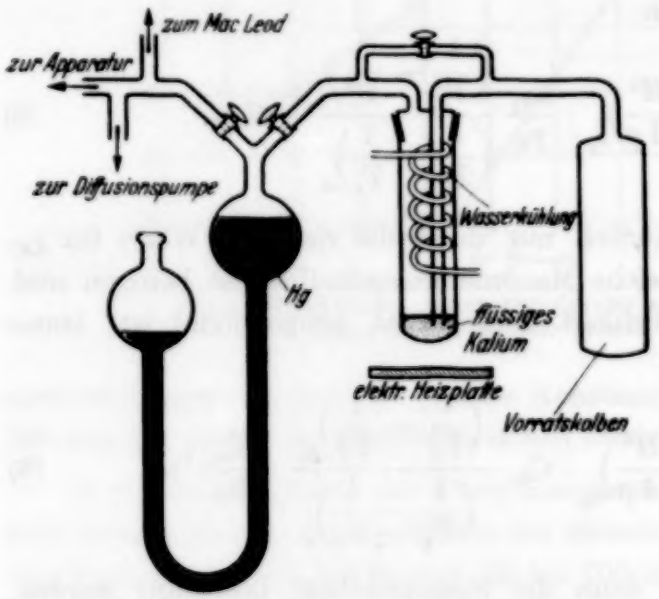



Fig. 5. Füll- und Reinigungsvorrichtung für die Edelgase.

[1]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **85**, 544, 1933.

für Lindes Eismaschinen[1]) geliefert. Es war aber eine Reinigung von Sauerstoff erforderlich. Da Sauerstoff z. B. eine 230mal größere Volumensuszeptibilität als Neon hat, fälscht ein Gehalt von $10^{-3}$ Vol.-% $O_2$ in Neon die Suszeptibilität um 0,5%! So ergab eine Messung von Argon nach der Reinigung für die Atomsuszeptibilität den Wert $-\chi = 19{,}70 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $-\chi$ (ungereinigt) $= 19{,}3 \cdot 10^{-6}$. Bei den anderen Gasen konnte keine Änderung durch die Reinigung festgestellt werden. Zur Reinigung wurde das Gas mehrmals durch eine Waschflasche aus Jenaer Glas mit flüssigem Kalium von etwa 100° in die auf $10^{-4}$ mm ausgepumpte Apparatur geleitet. Die hierzu sowie zur Druckänderung dienende Apparatur zeigt Fig. 5.

*Meßergebnisse.* Den Berechnungen wird nach Gleichung (6) die molare Curie-Konstante des Sauerstoffs[2]) $C = 1{,}01$ zugrunde gelegt[3]).

*Neon.* Die Genauigkeit ist hier am kleinsten, da die Ausschläge für $\Delta p$ der geringen Volumensuszeptibilität wegen sehr klein waren. Vier voneinander unabhängige Meßreihen ergaben bei einem Druck von 720 mm für die Atomsuszeptibilität die Werte

$$\begin{aligned} -\chi_A &= 6{,}73 \cdot 10^{-6} \\ &= 6{,}55 \cdot 10^{-6} \\ &= 6{,}90 \cdot 10^{-6} \\ &= 6{,}82 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \qquad \text{Mittel: } \begin{aligned} \chi_A &= -(6{,}75 \pm 0{,}18) \cdot 10^{-6} \\ \chi &= -0{,}334 \cdot 10^{-6} \\ \varkappa_{0,760} &= -0{,}301 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

*Argon.* Fünf voneinander unabhängige Meßreihen, alle um 700 mm Hg gemessen, ergaben die Werte:

$$\begin{aligned} -\chi_A &= 19{,}41 \cdot 10^{-6} \\ &= 19{,}70 \cdot 10^{-6} \\ &= 19{,}59 \cdot 10^{-6} \\ &= 19{,}40 \cdot 10^{-6} \\ &= 19{,}60 \cdot 10^{-6} \end{aligned} \qquad \text{Mittel: } \begin{aligned} \chi_A &= -(19{,}54 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-6} \\ \chi &= -0{,}489 \cdot 10^{-6} \\ \varkappa_{0,760} &= -0{,}872 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

---

[1]) Wir haben Herrn Dr. Pollitzer für seine Beratung, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die Überlassung der analysierten Gasproben herzlich zu danken. — [2]) E. Bauer u. A. Piccard, Journ. de phys. **1**, 97, 1920. — [3]) G. G. Havens benutzt in seiner Arbeit „The magnetic susceptibilities of some common gases", Phys. Rev. **43**, 992, 1900, einen unverständlich kleinen Wert „the provisional value of $3335 \cdot 10^{-6}$ for the molecular susceptibility at 20° was used", der eine Curie-Konstante von nur $C = 0{,}9778$ gibt, was die Diskrepanz von Roth und Verf. gegenüber dem kleineren Wert $\chi_A = 19{,}23 \cdot 10^{-6}$ von Havens erklären könnte; vgl. dazu auch die Bemerkung von W. Gerlach, ZS. f. Phys. **85**, 544, 1933.

*Krypton.* Krypton wurde bei Drucken von 500 bis 700 mm Hg gemessen. Fünf unabhängige Meßreihen ergaben folgende Werte:

$$-\chi_A = 28{,}1 \cdot 10^{-6}$$
$$= 27{,}2 \cdot 10^{-6}$$
$$= 28{,}4 \cdot 10^{-6}$$
$$= 29{,}0 \cdot 10^{-6}$$
$$= 28{,}4 \cdot 10^{-6}$$

Mittel: $\chi_A = -(28{,}0 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-6}$
$\chi = -0{,}338 \cdot 10^{-6}$
$\varkappa_{0,760} = -1{,}25 \cdot 10^{-9}$

Der Mittelwert ist korrigiert, da das Gas 99 Vol.-% Krypton und 1% Xenon enthielt.

*Xenon.* Xenon konnte nicht mehr bei hohem Druck gemessen werden, da dann wegen der großen Dichte die Temperaturkonstanz der beiden Bäder im Eichgefäß nicht mehr hinreichend war. Benutzt wurde ein Druck von 500 mm Hg. Vier voneinander unabhängige Meßreihen lieferten die Werte:

$$-\chi_A = 43{,}4 \cdot 10^{-6}$$
$$= 41{,}8 \cdot 10^{-6}$$
$$= 42{,}8 \cdot 10^{-6}$$
$$= 41{,}6 \cdot 10^{-6}$$

Mittel: $\chi_A = -(42{,}4 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-6}$
$\chi = -0{,}326 \cdot 10^{-6}$
$k_{0,760} = -1{,}904 \cdot 10^{-9}$

Der Mittelwert ist korrigiert, da das Gas 99% Xenon und 1% Krypton enthielt.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Messungsergebnisse.

Tabelle 3. Diamagnetische Molekularsuszeptibilität der Edelgase.

| Beobachter | He | Ne | Ar | Kr | X |
|---|---|---|---|---|---|
| Verfasser . . . . . | — | 6,75 | 19,54 | 28,02 | 42,40 |
| Havens [1]) . . . . . | 1,91 | 7,65 | 19,23 | — | — |
| Roth [2]) . . . . . | — | — | 19,72 | — | — |
| Hector [3]) . . . . . | 1,88 | 6,52 | 18,10 | — | — |
| Lehrer . . . . . | — | — | 20,11 | — | — |
| Glaser [4]) . . . . . | — | 6,15 [4]) | 18,00 [4]) | — | — |
| | | 6,85 [5]) | 20,1 [5]) | — | — |

[1]) l. c. (für Neon liegt nur eine einzige Messung von Havens vor). — [2]) W. Gerlach u. A. Roth, ZS. f. Phys. **85**, 544, 1935. Diese Argonmessung ist eine Absolutmessung, also nicht auf $\chi_{O_2}$ bezogen, mit einer Sicherheit von ± 0,2. Sie stimmt also mit meiner auf $O_2$ bezogenen Relativmessung überein. — [3]) L. G. Hector, Phys. Rev. **24**, 418, 1924. — [4]) A. Glaser, Ann. d. Phys. **1**, 814, 1929. Die Werte sind auf $K_{CO_2} = -84 \cdot 10^{-11}$ bezogen. — [5]) Nach Havens auf $K_{CO_2} = -93{,}9 \cdot 10^{-11}$ umgerechnet.

Die Umrechnung der gemessenen Werte auf reines Gas erfolgte unter der Annahme des Wiedemannschen Gesetzes aus den beiden Gleichungen

$$\chi_{Kr}^{beob} = 0{,}984\,\chi_{Kr} + 0{,}016\,\chi_{Xe},$$
$$\chi_{Xe}^{beob} = 0{,}994\,\chi_{Xe} + 0{,}006_4\,\chi_{Kr}.$$

Tabelle 4 vergleicht die experimentellen Werte mit theoretisch berechneten.

Tabelle 4. Atomsuszeptibilitäten der Edelgase · $10^6$.

| | He | Ne | Ar | Kr | X |
|---|---|---|---|---|---|
| Sicherste experim. Werte . | **1,9** | **6,75** | **19,54** | **28,0** | **42,4** |
| Pauling [1]) . . . . . | 1,54 | 5,7 | 13,6 (21,5) | 17,2 | 25,4 |
| Slater [2]) . . . . . | 1,64 | 5,6 | 18,5 | (31,73) | (48,0) |
| Angus [3]) . . . . . | 1,68 | 5,07 | 16,65 | 29,33 | 44,78 |
| Kirkwood-Vinti [4]) . . | 1,97 | 6,12 | 16,7 | 29,3 | 45,5 |
| Hartree-Stoner [5]) . . | 1,90 | — | — | — | — |
| Gans-Mrowka [6]) . . . | 1,985 | 6,176 | 16,88 | 29,50 | — |
| Plato [7]) . . . . . | 1,84 | 6,42 | 19,75 | — | — |

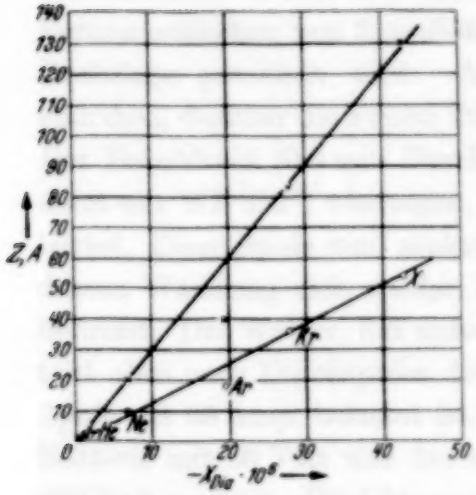



Fig. 6. × Atomgewicht. ○ Ordnungszahl.

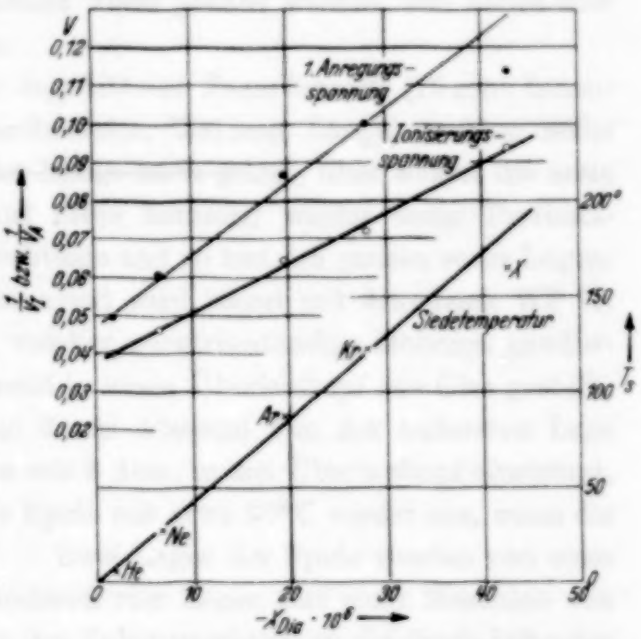



Fig. 7. Zusammenhang von $\chi$ mit Anregungsspannung, Ionisierungsspannung und Siedepunkt.

[1]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927. — [2]) J. G. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930. — [3]) Die eingeklammerten Zahlen sind von W. R. Angus nach L. Pauling und J. G. Slater berechnet. Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 569, 1932. — [4]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 57, 1932; J. P. Vinti, Phys. Rev. **41**, 813, 1932. — [5]) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928; E. C. Stoner, Proc. Leeds Phil. Soc. **1**, 484, 1929. — [6]) Vgl. hierzu die kritischen Untersuchungen von R. Gans u. B Mrowka, Königsb. gel. Ges **12**, Heft 1, 1935. — [7]) G. Plato, Ann. d. Phys. **21**, 745, 1935.

In zwei Figuren werden Zusammenhänge der Atomsuszeptibilitäten mit einigen anderen Konstanten der Edelgase dargestellt: in Fig. 6 $\chi_A$ als Funktion von Ordnungszahl und Atomgewicht, in Fig. 7 als Funktion von Ionisierungsspannung, erster Anregungsspannung und Siedepunkt. Es sei besonders auf die auffällige strenge Proportionalität der letzteren zu $\chi_A$ für He, Ne, Ar, Kr hingewiesen. Die Proportionalität mit dem Atomgewicht (Ausnahme: Argon) bedeutet, daß die spezifische Suszeptibilität $\chi = \chi_A/A$ für die Edelgase angenähert konstant ist.

Die Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt.

Ich bin Herrn Prof. Gerlach für sein stetes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Auch danke ich Herrn Dr. Auer für manchen guten Rat.

*München*, Physikalisches Institut der Universität, November 1935.

# Eine eisenfreie Spule zur Erzeugung langdauernder starker Magnetfelder.

Von G. Gerloff und E. Löwe in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1935.)

Im folgenden wird eine Spule einfacher Bauart beschrieben, welche ohne Verwendung von Eisen bei geringem Materialverbrauch ein ausgedehntes homogenes Magnetfeld von über 5000 Ørsted über beliebig lange Zeit liefert. Das Grundproblem, die entstehende Wärme abzuführen, wird dadurch gelöst, daß jede Drahtlage unmittelbar von fließendem Wasser umströmt wird. Es ist auf diese Art möglich, einen mit Email isolierten Kupferdraht von 0,8 mm Durchmesser mit 60 bis 80 Amp. zu belasten. Um durch mehrere Lagen eine möglichst große Zahl von Windungen pro cm unterbringen zu können, werden die Lagen so gewickelt, daß zwischen ihnen ein Abstand von 3 bis 4 mm besteht, der ein gutes Durchspülen ermöglicht. Die Spulen können in verschiedener Form gebaut werden, von denen hier zwei beschrieben werden sollen:

1. Auf ein auf einer Seite zugekittetes Porzellanrohr (15 mm Innendurchmesser, 21 mm Außendurchmesser, 200 mm Länge) werden sechs Pertinaxstäbchen von 3 $mm^2$ der Länge nach gelegt, über welche die erste Drahtlage gewickelt wird. Auf diese kommen wieder sechs Pertinaxstäbchen, darüber die zweite Drahtlage und so fort, im ganzen sechs Lagen. Der Emaildraht (0,8 mm Durchmesser) wird zuerst mit dem Lack WF 11, dann mit WB 222[1]) überzogen, welcher wasserbeständige Isolation gewährleistet. Diese Spule wird senkrecht in einen Überlauftopf aus Glas gestellt, dessen Wandung sich wieder in 3 mm Abstand von der äußersten Lage befindet. Das Wasser, das unten mit 3 Atm. in den Überlauftopf einströmt, tritt oben nach Durchspülen der Spule mit etwa 50° C wieder aus, wenn die Spule mit 65 Amp. belastet ist. — Zwei Lagen der Spule wurden von einer Batterie mit 80 Volt und die anderen vier Lagen mit einer Maschine von 250 Volt gespeist. Die Lötungen der Zuleitungskabel an die Spule befanden sich noch im Überlauftopf. Bei Belastung mit etwa 20 kW gab die Spule 5500 Gauß.

Ein Vorteil dieser Anordnung ist, daß die Spule zur Kontrolle leicht aus dem Überlauftopf entfernt werden kann, die Zuleitungen nicht eingekittet zu werden brauchen und keine Gaseinschlüsse sich an den Win-

[1]) Lieferfirma Cellonwerke G. m. b. H. Berlin-Charlottenburg, Tegeler Weg 28—33. Der Lack WF 11 dient nur zum Schutz der Email gegen WB 222. Die Lacke haben sich sehr bewährt.

dungen halten können. Ihr Nachteil ist, daß der Feldbereich nur von einer Seite zugänglich ist.

2. Ein ~4 cm dickes Rohr aus Quarzgut (Innendurchmesser 3 cm) wird mit sieben Lagen Kupferdraht (0,6 mm, isoliert wie oben) von 18 cm Länge bewickelt, der Zwischenraum von 3 mm zwischen den Wicklungslagen wird durch Glasstäbe hergestellt. Diese Spule wird in ein 12 cm weites Glasrohr gesteckt, das an den beiden Seiten durch Messingplatten abgeschlossen wird. Durch diese werden die Stromzuführungen zu der Spule geführt; sie tragen außerdem an jeder Seite acht Stutzen für die Wasserkühlung. Das Wasser strömt mit etwa 3 Atm. zwischen den Windungen hindurch. Ein Ventil sorgt dafür, daß etwa sich ansammelndes Gas abgeführt wird. Bei einer Belastung mit 33 Amp. erwärmte sich das Kühlwasser um einige Grad; hierbei lieferte die Spulenmitte 4700 Gauß.

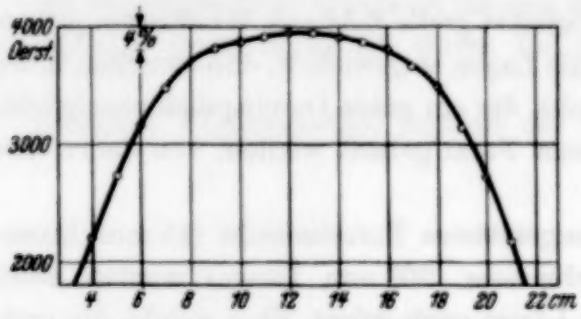



Fig. 1. Feldverteilung in der Spule B. Abszisse: Abstand vom Spulenende.

Der Vorteil dieser Form besteht darin, daß das Feld von beiden Seiten zugänglich ist. Für höhere Belastung stand keine Stromquelle zur Verfügung.

Fig. 1 gibt die Feldverteilung in der Längsachse der Spule, Tabelle 1 die Homogenität (Differenz des Feldes zwischen Maximalwert in der Mitte und dem Feld in $d/2$ cm Abstand von der Mitte, also z. B. für Proben von $d$ cm Länge):

Tabelle 1.

| $d$ cm | 7 | 5 | 3 |
|---|---|---|---|
| $\Delta H$ % | 4 % | 2,25 % | 1,25 % |

In der Richtung senkrecht zur Spulenachse ist das Feld im Zylinder von 2 cm Durchmesser konstant.

Engere und längere Spulen würden natürlich noch größere Homogenität liefern; die angegebenen Dimensionen waren durch den speziellen Verwendungszweck und die begrenzten Stromverhältnisse bedingt.

*München*, Physikalisches Institut der Universität[1]), Oktober 1935.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Eine ähnliche Anordnung haben J. C. McLennan, J. H. McLeod u. R. Ruedy in Phil. Mag. **6**, 558, 1928 beschrieben, was vorher von uns übersehen wurde. Dennoch glauben wir mit der kurzen Notiz einen nützlichen Hinweis zu geben.

# Zur Analyse von $3d - 4f$ in C II, N III und N II.

## Interkombinationen in C II und N III.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

(Eingegangen am 1. Dezember 1935.)

Bei einer Ergänzung der Kombinationen $3d' - 4f'$ in C II und N III wurden Interkombinationen entdeckt, nach denen die Quartettsysteme um $+ 19{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$ in C II und um $- 396{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$ in N III im Verhältnis zu den entsprechenden Dublettsystemen verschoben werden. Durch diese Verknüpfung erhält man auch einen sichereren Wert der Differenz $2s\,{}^1S - 2p\,{}^3P$ für N IV und durch Interpolation auch für B II. — Für N II wird eine vollständige Analyse der Kombinationen $3d - 4f$ mitgeteilt; einzelne in Fowler und Freemans N II-Tabelle vorkommende Linien werden als Argonlinien nachgewiesen. — Schließlich werden einige Termstörungen insbesondere in N IV und O IV erörtert.

Die Kombinationen vom Typus $3d - 4f$ liegen bei den ersten Funkenspektren der leichten Elemente bei etwa 4000 Å und bei den zweiten Funkenspektren bei etwa 2000 Å. Sie konnten daher wenigstens im ersteren Falle verhältnismäßig ausführlich beobachtet werden. Die Analyse dieser Kombinationen ist jedoch mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, da einerseits die Linien beträchtlich diffus sind, oft dicht liegen und daher nur unsicher gemessen werden können, und da andererseits die $4f$-Terme von der $LS$-Kopplung beträchtlich abweichen, weshalb man oft nicht die gewöhnliche Multiplettstruktur findet. Es haben sich daher Ergänzungen und geringfügige Änderungen früherer Analysenversuche dieser Kombinationen als notwendig ergeben[1]). Kürzlich wurde eine Ergänzung von O II veröffentlicht[2]). Im folgenden werden die Ergebnisse einer neuerlichen Durchsicht dieser Kombinationen in C II, N III und N II mitgeteilt, welche bei C II und N III zur Entdeckung von Interkombinationen führte, die eine exakte Verknüpfung der Dublett- und Quartettsysteme gestatten. Der Umstand, daß Interkombinationen bei B I-ähnlichen Spektren erst im Zusammenhang mit $4f$-Termen entdeckt wurden, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß diese Terme im Verhältnis zu ihrer $J$-Aufspaltung sehr geringe $S$-Aufspaltung haben. Die Interkombinationen treten sonst erst in den C I-ähnlichen Spektren auf und gewinnen mit wachsender Anzahl Valenzelektronen an Bedeutung, so daß in den Ne I-ähnlichen Spektren die Multiplizitätsbezeichnung oft nichtssagend wird.

---

[1]) Hinsichtlich früherer Ergebnisse bei den im folgenden behandelten Spektren siehe B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **93**, 726, 1935.

Tabelle 1.
Ergänzung zum Elektronensprung $3d' - 4f'$ in C II.

| $I$ | $\lambda_{\text{Luft}}$ | $\nu$ | Kombination | $\nu_{\text{ber}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 $d$ | 4630,52 | 21 589,8 | $3d'\ ^2F_4 - 4f'\ ^4G_5$ | 21 590,3 |
| 1 $d$ | 4625,71 | 21 612,3 | $3d'\ ^2F_3 - 4f'\ ^4G_4$ | 21 611,8 |
| 4 | 4410,06 | 22 669,1 | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^4F_4$ | 22 669,1 |
| 2 $d$ | 4376,78 | 22 841,4 | $3d'\ ^4P_2 - 4f'\ ^2D_3$ | 22 844,4 |
| 1 | 4292,00 | 23 292,6 | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^4D_3$ | 23 290,2 |
| 00 | 3978,87 | 25 125,7 | $3d'\ ^4D_3 - 4f'\ ^4D_4$ | 25 126,0 |
| 0 | 3977,30 | 25 135,6 | $3d'\ ^4D_3 - 4f'\ ^2D_3$ | 25 137,4 |
| 0 | 3972,44 | 25 166,3 | $3d'\ ^4D_2 - 4f'\ ^4D_3$ | 25 165,6 |
| 0 | 3970,20 | 25 180,5 | $3d'\ ^4D_3 - 4f'\ ^2D_2$ | 25 182,4 |
| 0 | 3969,38 | 25 185,7 | $3d'\ ^4D_2 - 4f'\ ^4D_2$ | 25 184,5 |
| 00 | 3968,63 | 25 190,5 | $3d'\ ^4D_1 - 4f'\ ^4D_2$ | 25 190,1 |
| 0 | 3949,45 | 25 312,9 | $3d'\ ^4F_4 - 4f'\ ^2F_4$ | 25 314,1 |
| 0 | 3947,60 | 25 324,7 | $3d'\ ^4F_3 - 4f'\ ^2F_3$ | 25 324,5 |
| 0 | 3946,35 | 25 332,7 | $3d'\ ^4F_3 - 4f'\ ^2F_4$ | 25 333,7 |
| 0 | 3945,10 | 25 340,8 | $3d'\ ^4F_3 - 4f'\ ^4F_4$ | 25 341,2 |

Tabelle 2.
Zum Elektronensprung $3d' - 4f'$ in N III.

| $I$ | $\lambda_{\text{Luft}}$ | $\nu$ | Kombination | $\nu_{\text{ber}}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2192,53 | 45 595,3* | $3d'\ ^2P_1 - 4f'\ ^4D_2$ | 45 595,5 |
| 3 | 2191,39 | 45 618,8* | $3d'\ ^2P_2 - 4f'\ ^4D_3$ | 45 617,9 |
| 3 | 2188,52 | 45 678,6* | $3d'\ ^2P_1 - 4f'\ ^2D_2$ † | 45 678,7 |
| 5 | 2188,27 | 45 683,9* | $3d'\ ^2P_2 - 4f'\ ^2D_3$ † | 45 683,9 |
| 1 | 2185,13 | 45 749,5* | $3d'\ ^2P_2 - 4f'\ ^2D_2$ † | 45 749,4 |
| 2 | 2074,74 | 48 183,5 | $3d'\ ^2F_4 - 4f'\ ^4G_3$ | 48 183,5 |
| 1 | 2072,86 | 48 227,2 | $3d'\ ^2F_4 - 4f'\ ^4G_4$ | 48 227,2 |
| 5 | 2070,63 | 48 279,1 | $3d'\ ^2F_4 - 4f'\ ^4G_5$ | 48 279,1 |
| | $\lambda_{\text{vac}}$ | | | |
| 4 | 1921,49 | 52 042,9 | $3d'\ ^4P_2 - 4f'\ ^4D_3$ | 52 042,9 |
| 8 | 1920,86 | 52 060,0 | $3d'\ ^4P_1 - 4f'\ ^4D_2$ | 52 056,1 |
| | | | $3d'\ ^4P_3 - 4f'\ ^4D_4$ | 52 060,0 |
| 2 | 1919,99 | 52 083,5 | $3d'\ ^4P_1 - 4f'\ ^4D_1$ | 52 083,5 |
| 2 | 1919,71 | 52 091,2 | $3d'\ ^4P_2 - 4f'\ ^4D_2$ | 52 091,2 |
| 1 | 1919,44 | 52 098,5 | $3d'\ ^4P_3 - 4f'\ ^4D_3$ | 52 097,5 |
| 0 | 1919,06 | 52 108,9 | $3d'\ ^4P_2 - 4f'\ ^2D_3$ | 52 108,9 |
| 0 | 1918,69 | 52 118,9 | $3d'\ ^4P_2 - 4f'\ ^4D_1$ | 52 118,6 |
| 1 | 1908,96 | 52 384,5* | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^2F_3$ | 52 384,5 |
| 7 | 1908,11 | 52 407,8* | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^2F_4$ | 52 406 |
| | | | $3d'\ ^2D_2 - 4f'\ ^2F_3$ | 52 411,2 |
| 4 | 1907,28 | 52 430,7* | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^4F_3$ | 52 431,9 |
| 1 | 1906,89 | 52 441,4* | $3d'\ ^2D_3 - 4f'\ ^4F_4$ | 52 441,4 |
| 1 | 1906,22 | 52 459,8* | $3d'\ ^2D_2 - 4f'\ ^4F_3$ | 52 458,6 |

* $\lambda$ und $\nu$ nach Freemans Mitteilung korrigiert. — † Dieselbe Identifizierung wie früher.

Tabelle 1 enthält die Ergänzung der Übergänge $3d' - 4f'$ in C II. Die ersten fünf Linien erschöpfen früher veröffentlichte, nicht identifizierte C II-Linien in dem betreffenden Wellenlängenbereich. Die übrigen, sehr schwachen Linien sind früher nicht veröffentlicht worden, da ihre Zugehörigkeit zu C II fraglich schien. Die angegebenen berechneten Wellenzahlen wurden mit den alten Termwerten nach Erhöhung des Quartettsystems um 19,3 $cm^{-1}$ ermittelt. Die Abweichungen von den beobachteten Wellenzahlen erklären sich aus der schwer zu vermeidenden Unsicherheit der Messungen und der angewandten Termwerte. Die zehn Interkombinationen geben jedoch eine unzweifelhafte Verknüpfung der beiden Systeme, und die Absolutwerte sämtlicher C II-Terme stützen sich jetzt auf die Grenzbestimmung im Dublettsystem, genauer bestimmt in der Serie $nf\,^2F$. Die Serie $nd\,^2D$ wird in der Nähe der Grenze durch $3p'\,^2D$ und die Serie $ns\,^2S$ durch $2p'\,^2S$ und $3p'\,^2S$ gestört, weshalb sich diese Serien nicht zu einer verläßlichen Grenzbestimmung eignen.

Bei der früheren Analyse von $3d' - 4f'$ in N III wurden die von Freeman[1]) angegebenen $\lambda$- und $\nu$-Werte angewandt. Später hat dann Freeman[2]) für zwei der Liniengruppen seine Angaben korrigiert, wodurch der Ausgangspunkt für die Analyse beträchtlich verändert wurde. Unter Annahme einer engen Analogie zwischen C II und N III hinsichtlich der gegenseitigen Lage der $4f'$-Terme wurden nun auch in N III Interkombinationen entdeckt. Tabelle 2 enthält alle Linien mit neuer oder veränderter Identifizierung sowie alle übrigen Linien, deren $\lambda$- und $\nu$-Werte von Freeman berichtigt worden sind. Nach den Interkombinationen sind die Termwerte des Quartettsystems im Verhältnis zu den Dubletten um 396,4 $cm^{-1}$ zu erniedrigen. Die Grenzbestimmung für das Dublettsystem ist allerdings zufolge der zahlreichen Störungen etwas unsicher. Man beobachtet merkbare Störungen von $5s\,^2S$ und $4d\,^2D$ durch $3p'\,^2S$ bzw. $3p'\,^2D$; vom theoretischen Standpunkt soll außerdem $5f\,^2F$ durch $3d'\,^2F$ gestört werden. Derzeit scheint jedoch kaum ein Grund zur Veränderung der früheren Grenzbestimmung vorzuliegen. — In Tabelle 3 ist das ganze System der $4f'$-Terme in N III mit korrigierten Quartettermen wiedergegeben. Es sei darauf hingewiesen, daß die Identifizierungen von $^4G_3$, $^4G_4$, $^4G_5$ und $^4F_3$ nach den vorgeschlagenen Interkombinationen nicht

---

[1]) L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 318, 1928. — [2]) Nach Privatmitteilung, angeführt von J. M. MacInnes u. J. C. Boyce in „Wave-Lengths of the Extreme Ultra-Violet Lines from Gas Discharges, Corrections and Additions", Palmer Phys. Lab. Princeton, New Jersey 1931.

sicher bewiesen werden können, da die entsprechenden Quartettkombinationen unvollständig aufgespalten beobachtet wurden.

Tabelle 3. Die $4f'$-Terme in N III.

| | | |
|---|---|---|
| $4f'\,^2D_2$ — 5816,9 | $4f'\,^2F_3$ — 4327,9 | $4f'\,^2G_4$ — 5564,8 |
| $^2D_3$ — 5751,4 — *65,5* | $^2F_4$ — 4349 *21* | $^2G_5$ — 5664,5 *99,7* |
| $^4D_1$ — 5761,1 | $^4F_2$ — | $^4G_3$ — 5413,7 |
| $^4D_2$ — 5733,7 — *27,4* | $^4F_3$ — 4375,3 | $^4G_4$ — 5457,4 *43,7* |
| $^4D_3$ — 5685,4 — *48,3* | $^4F_4$ — 4384,8 *9,5* | $^4G_5$ — 5509,3 *51,9* |
| $^4D_4$ — 5647,9 — *37,5* | $^4F_5$ — 4416,8 *32,0* | $^4G_6$ — 5573 *64* |

Diese verhältnismäßig große Verschiebung der N III-Quartette bringt auch gewisse Veränderungen in den benachbarten Spektren mit sich. Aus der Reihe $nd\,^4D$ in N III wird somit ein verhältnismäßig sicherer Wert der Differenz $2s\,^1S - 2p\,^3P$ in N IV bestimmt, aus dem sich ergibt, daß die Singulette in N IV im Verhältnis zu den Tripletten um etwa 350 $cm^{-1}$ zu erhöhen sind. Durch Interpolation (siehe Tabelle 4) kann der Wert von $2s\,^1S - 2p\,^3P$ auch für B II geschätzt werden und es ergibt sich, daß das Singulettsystem in B II im Verhältnis zum Triplettsystem um etwa 250 $cm^{-1}$ zu erhöhen ist.

Tabelle 4. Irreguläre Dublette.

| $2s\,^1S_0 - 2p\,^3P_1$ | | $2p\,^2P_2 - 2p'\,^4P_3$ | |
|---|---|---|---|
| Be I 21 980 | | | |
| | *15 360* | B I [28 800] | *14 187* |
| B II [37 340] | *15 000* | C II 42 987 | *14 142* |
| C III 52 340 | *14 860* | N III 57 159 | |
| N IV 67 200 | | | |

Das Gesetz der irregulären Dublette für die Differenz $2p\,^2P - 2p'\,^4P$, die somit durch die Interkombinationen für C II und N III genau bestimmt ist, erlaubt nun auch eine Schätzung dieser Differenz für B I (siehe Tabelle 4).

Die Kombinationen $3d - 4f$ in N II waren früher in mehreren Fällen als fraglich bezeichnet worden und ich habe sie daher jetzt einer neuerlichen Überprüfung unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 5 und 6 wiedergegeben sind. Dabei wurden auch frühere Identifizierungen mitgenommen und Tabelle 5 enthält jetzt sämtliche Kombinationen vom Typus $3d - 4f$ in N II. Alle Wellenlängen mit drei Dezimalen sind der Veröffentlichung Beals[1]) entnommen, die übrigen stammen von Fowler und Freeman[2]).

[1]) C. S. Beals, Dom. Astr. Obs. **6**, 17, 1931. — [2]) A. Fowler u. L. J. Freeman. Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 662, 1927.

Tabelle 5.

Die Kombinationen mit $4f$-Termen in N II.

| $I$ | $\lambda_{\text{Luft}}$ | $\nu$ | Kombination | $\nu_{\text{ber}}$ |
|---|---|---|---|---|
| $3n$ | 4694,55 | 21 295,36 | $3d\,{}^1P_1 - 4f\,{}^3D_2$ | 21 295,05 |
| $3n$ | 4677,93 | 21 371,01 | $3d\,{}^1P_1 - 4f\,{}^1D_2$ (*) | 21 370,01 |
| 4 | 4552,536 | 21 959,65 | $3d\,{}^1F_3 - 4f\,{}^3G_4$ * | 21 959,66 |
| 5 | 4530,403 | 22 066,92 | $3d\,{}^1F_3 - 4f\,{}^1G_4$ | 22 066,90 |
| $3n$ | 4441,99 | 22 506,13 | $3d\,{}^3P_1 - 4f\,{}^3D_2$ | 22 506,31 |
| $2n$ | 4433,48 | 22 549,33 | $3d\,{}^3P_0 - 4f\,{}^3D_1$ * | 22 549,33 |
| $6n$ | 4432,739 | 22 553,10 | $3d\,{}^3P_2 - 4f\,{}^3D_3$ | 22 553,16 |
| 0 | 4431,82 | 22 557,78 | $3d\,{}^3P_2 - 4f\,{}^3D_2$ | 22 558,11 |
| 2 | 4427,97 | 22 577,39 | $3d\,{}^3P_1 - 4f\,{}^3D_1$ * | 22 577,39 |
| 2 | 4427,21 | 22 581,27 | $3d\,{}^3P_1 - 4f\,{}^1D_2$ (*) | 22 581,27 |
| $8n$ | 4241,787 | 23 568,36 | $3d\,{}^3D_3 - 4f\,{}^3F_4$ | 23 568,31 |
| | | | $3d\,{}^3D_2 - 4f\,{}^1F_3$ * | 23 568,52 |
| (4) | 4237,049 | 23 594,71 | $3d\,{}^3D_2 - 4f\,{}^3F_3$ | 23 594,69 |
| (5) | 4236,930 | 23 595,37 | $3d\,{}^3D_1 - 4f\,{}^3F_2$ * | 23 595,37 |
| $0n$ | 4181,17 | 23 910,0 | $3d\,{}^3D_3 - 4f\,{}^1G_4$ * | 23 910,17 |
| $1n$ | 4179,667 | 23 918,63 | $3d\,{}^3D_3 - 4f\,{}^3D_3$ | 23 918,53 |
| $3n$ | 4176,164 | 23 938,70 | $3d\,{}^1D_2 - 4f\,{}^1F_3$ * | 23 938,70 |
| $0n$ | 4173,51 | 23 953,9 | $3d\,{}^3D_2 - 4f\,{}^3D_2$ | 23 953,82 |
| $2n$ | 4171,608 | 23 964,84 | $3d\,{}^1D_2 - 4f\,{}^3F_3$ * | 23 964,87 |
| $0nn$ | 4160,8 | 24 027 | $3d\,{}^3D_2 - 4f\,{}^3D_1$ * | 24 024,90 |
| | | | $3d\,{}^3D_2 - 4f\,{}^1D_2$ (*) | 24 028,78 |
| $0nn$ | 4156,8 | 24 050 | $3d\,{}^3D_1 - 4f\,{}^3D_1$ * | 24 048,94 |
| | | | $3d\,{}^3D_1 - 4f\,{}^1D_2$ (*) | 24 052,82 |
| $0n$ | 4110,00 | 24 324,0 | $3d\,{}^1D_2 - 4f\,{}^3D_2$ * | 24 324,00 |
| $0n$ | 4087,35 | 24 458,8 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^1F_3$ * | 24 459,10 |
| 00 | 4082,85 | 24 485,8 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^3F_3$ * | 24 485,27 |
| $2n$ | 4082,280 | 24 489,23 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^3F_4$ | 24 489,26 |
| $0n$ | 4076,83 | 24 522,0 | $3d\,{}^3F_2 - 4f\,{}^3F_2$ * | 24 521,33 |
| $2n$ | 4073,055 | 24 544,69 | $3d\,{}^3F_2 - 4f\,{}^3F_3$ | 24 544,69 |
| 1 | 4057,00 | 24 641,8 | $3d\,{}^3F_4 - 4f\,{}^3G_4$ * | 24 642,30 |
| 1 | 4044,75 | 24 716,45 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^3G_3$ * | 24 716,22 |
| $3n$ | 4043,537 | 24 723,86 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^3G_4$ * | 24 723,85 |
| $5n$ | 4041,321 | 24 737,42 | $3d\,{}^3F_4 - 4f\,{}^3G_5$ | 24 737,42 |
| $4n$ | 4035,087 | 24 775,64 | $3d\,{}^3F_2 - 4f\,{}^3G_3$ * | 24 775,64 |
| $3n$ | 4026,080 | 24 831,06 | $3d\,{}^3F_3 - 4f\,{}^1G_4$ * | 24 831,09 |
| 2 | 2238,91 | 44 650,8 | $2p'\,{}^1P_1 - 4f\,{}^3D_2$ | 44 650,5 |
| 1 | 2235,18 | 44 725,3 | $2p'\,{}^1P_1 - 4f\,{}^1D_2$ (*) | 44 725,5 |

* Neu identifiziert. — (*) Nur die Bezeichnung des $4f$-Terms geändert.

Tabelle 6.

Zusammenstellung der $4f$-Terme in N II.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $4f\,{}^3D_1$ | * 27 359,42 | | $4f\,{}^3F_2$ | * 27 812,99 | | $4f\,{}^3G_3$ | * 27 558,68 | |
| $^1D_2$ | (*) 27 355,54 | *3,88* | $^1F_3$ | * 27 815,80 | *−2,81* | $^3G_4$ | * 27 551,05 | *7,63* |
| $^3D_2$ | 27 430,50 | *−74,96* | $^3F_3$ | 27 789,63 | *26,17* | $^1G_4$ | 27 443,81 | *107,24* |
| $^3D_3$ | 27 435,45 | *− 4,95* | $^3F_4$ | 27 785,67 | *3,96* | $^3G_5$ | 27 455,93 | *−12,12* |

* Neue Terme. — (*) Bezeichnung geändert.

Zufolge dieser Analyse fallen die früheren Werte von $4f\,^1D_2$, $^1F_3$ und $^3G_4$ weg; $4f\,^3D_1$ wurde in $^1D_2$ geändert und außerdem wurden fünf neue $4f$-Terme angefügt, so daß die Identifizierung dieser Terme jetzt vollständig ist (siehe Tabelle 6). Hinsichtlich der Termbezeichnungen muß zugegeben werden, daß die Multiplizität bei den Termpaaren $^1D_2 - {}^3D_2$, $^1F_3 - {}^3G_3$ und $^1G_4 - {}^3G_4$ in gewissem Sinne willkürlich gewählt ist, da die Intensität der Kombinationen fast vollständig unabhängig von der Multiplizität ist. — Im Zusammenhang mit dieser Analyse wurde nach einer Erklärung der zahlreichen, im allgemeinen schwachen Linien in Fowler und Freemans Tabelle gesucht, die noch immer nicht identifiziert worden waren, wobei sich ergab, daß zwölf von ihnen unzweifelhaft Linien von Ar II und Ar III sind (siehe Tabelle 7). — Ferner sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das Triplett $\lambda$ 1766 — 1763 in Fowler und Freemans Tabelle mit der Kombination $2p'\,^3S - 3s'\,^3P$ in N II zu identifizieren ist.

Tabelle 7.

Linien von Ar II und Ar III in Fowler und Freemans N II-Tabelle.

| Fowler u. Freeman[1] λ | Rosenthal[2] λ | Bloch, Bloch, Déjardin[3] λ |
|---|---|---|
| 6114,6 (0)* | 6114,92 (10) Ar II | |
| 4806,00 (0) | 4806,07 (20) Ar II | |
| 4765,0 (00) | 4764,89 (10) Ar II | |
| 4735,8 (0) | 4735,93 (15) Ar II | |
| 4726,9 (00) | 4726,91 (10) Ar II | |
| 4609,60 (0) | 4609,60 (15) Ar II | |
| 4426,05 (0) | 4426,01 (15) Ar II | |
| 2424,00 (0) | 2424,00 (1) | 2423,9 (6) Ar III |
| 2418,87 (0 *n*) | 2418,87 (0) | 2418,9 (4) Ar III |
| 2415,79 (0) | 2415,80 (1 *u*) | 2415,7 (7) Ar III |
| 2411,13 (0) | 2410,97 (2) | 2411,2 (5) Ar III |
| 2395,67 (00) | 2395,69 (0) | 2395,7 (4) Ar III |

* Früher als $3d\,^3F_2 - 4p\,^3D_3$ identifiziert.

In den Spektren der leichten Elemente beobachtet man oft Terme anomaler Größe oder Aufspaltung, was fast ausnahmslos auf eine Termstörung der Art zurückzuführen ist, wie sie von Shenstone und Russell früher nachgewiesen und in mehreren Spektralserien untersucht worden ist[4]. Eine Störung besteht gewöhnlich in einer gegenseitigen Abstoßung zweier benachbarter Terme mit gleichen charakteristischen Eigenschaften,

[1] A. Fowler u. L. J. Freeman, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 662, 1927. — [2] H. Rosenthal, Ann. d. Phys. (5) **4**, 49, 1929. — [3] L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Ann. de phys. **2**, 461, 1924. — [4] A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932.

d. h. mit gleicher Laporte-Parität und gleichen Quantenzahlen $L$, $S$ und $J$. Shenstone und Russell haben auf die Störungen in C III hingewiesen, oben wurden Störungen in C II und N III erwähnt und im folgenden werden noch einige weitere derartige Fälle in N IV und O IV erörtert.

In N IV haben sich $4f\,^1F$ und $3d'\,^1F$ gegenseitig mit etwa $\pm 6000\,\mathrm{cm^{-1}}$ abgestoßen, woraus sich der als fraglich angegebene anomale Wert von $4f\,^1F$ erklärt. Der Term $3d'\,^3P$ ist offenbar durch $4p\,^3P$ gestört und wenn wir annehmen, daß der letztere Term um etwa denselben Betrag wie $3d'\,^3P$ in entgegengesetzter Richtung verschoben ist, erscheint folgende Identifizierung wahrscheinlich: $\lambda$ 304,912 (3), $\nu$ 327963,5, $2p'\,^3P_2 - 4p\,^3P$; $4p\,^3P = 121226\,\mathrm{cm^{-1}}$. Die Linie war früher als fraglich N III zugeordnet worden. Ferner erhalten wir unter der Annahme, daß $5g\,^3G$ nahe wasserstoffähnlich ist ($= 70500\,\mathrm{cm^{-1}}$), aus Freemans Identifizierung von $4f\,^3F - 5g\,^3G$ folgende Termwerte:

$$\begin{array}{lll} 4f\,^3F_2 & 108220 & \\ {}^3F_3 & 108212 & 8 \\ {}^3F_4 & 108201 & 11 \end{array}, \quad n^* = 4{,}0282,$$

woraus folgt, daß $4f\,^3F$ sowohl der Größe als auch der Aufspaltung nach etwas durch den Term $3d'\,^3F$ gestört wird, dessen Größe auf etwa $125000\,\mathrm{cm^{-1}}$ geschätzt werden kann.

Kürzlich haben Whitelaw und Mack[1]) auf die Möglichkeit gewisser Störungen im Dublettsystem von O IV hingewiesen und aus diesem Grunde die angegebenen Werte der Terme $5s\,^2S$, $4p\,^2P$ und $6f\,^2F$ verworfen. Von diesen Termen habe ich schon früher[2]) mit anderer Begründung $5s\,^2S$ und $4p\,^2P$ gestrichen, und auch $6f\,^2F$ ist als unsicher zu betrachten. Bezüglich der Störungen ist jedoch folgendes zu bemerken. Der Term $4s\,^2S$ wird durch $3p'\,^2S$ gestört, während $5s\,^2S$ im Gegensatz dazu hauptsächlich durch $\overline{3p'}\,^2S$ gestört wird. Der Term $4p\,^2P$ dürfte zunächst von $3d'\,^2P$ oder $\overline{3s'}\,^2P$, hingegen weniger durch $3s'\,^2P$ beeinflußt und der Term $6f\,^2F$ dürfte voraussichtlich eher von $\overline{3d'}\,^2F$ und weniger von $3d'\,^2F$ gestört werden. Möglicherweise vorhandene Störungen von $4p\,^2P$ und $6f\,^2F$ müssen sich daher in entgegengesetzter Richtung auswirken, wie Whitelaw und Mack angenommen haben.

---

[1]) N. G. Whitelaw u. J. E. Mack, Phys. Rev. (2) **47**, 677, 1935. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **93**, 726, 1935.

In N II stoßen sich die Terme $2\,p'\,{}^1P$ und $3\,s\,{}^1P$ mit nahezu $\pm 4000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ab und in C II sind die drei Terme $5\,p\,{}^2P$, $3\,s'\,{}^2P$ und $2\,p''\,{}^2P$ zu beachten, die einander so nahe liegen, daß die Richtigkeit der Konfigurationsbezeichnung in Zweifel gezogen werden kann. Auch in O V kommen mehrere Störungen vor, insbesondere im Singulettsystem, welche die Identifizierungen in gewissen Fällen unsicher machen.

Obwohl die Störungstheorie im großen und ganzen die Beobachtungen gut erklären kann, kommen doch Fälle vor, welche mit dieser Theorie nicht im Einklang zu stehen scheinen. In einzelnen Fällen, in denen Störungen zu erwarten wären, fehlen solche, wie beispielsweise zwischen $5\,f\,{}^2F$ und $3\,d'\,{}^2F$ in N III. In O III ist $3\,p\,{}^1D$ um etwa $+\,8000\,\mathrm{cm}^{-1}$ aus seiner normalen Lage verschoben, was bei Auffassung dieser Verschiebung als Störung durch den benachbarten Term $2\,p''\,{}^1D$ eine Anziehung zwischen den Termen bedeuten würde.

*Uppsala*, Phys. Institut der Universität, im November 1935.

# Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. III.

Von **H. Petersen** in Groningen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1935.)

**Im Anschluß an frühere Arbeiten wird eine vereinfachte Methode für die Berechnung der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase gegeben. Daß diese Methode zu befriedigenden Resultaten führt, zeigt ein Vergleich mit der Erfahrung für das Molekül $GeCl_4$.**

*Einleitung.* Nach einer von Kronig[1]) gegebenen Theorie ist der Unterschied in der Röntgenabsorption eines isolierten Atoms und desselben, in einem Molekül gebundenen Atoms, wie er in der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden zwei- und mehratomiger Gase zum Vorschein kommt, durch die elastische Streuung des beim Absorptionsprozeß herausgeworfenen Elektrons an den Nachbarn des absorbierenden Atoms bedingt. Wie schon gezeigt wurde[2]), ermöglicht diese Theorie es, das Verhältnis $\varkappa(W)$ der Röntgenabsorption des im Molekül gebundenen Atoms zu der Absorption desselben Atoms im isolierten Zustande als Funktion der Energie des durch den Röntgenstrahl entfernten Elektrons auch quantitativ zu berechnen.

Zweck vorliegender Untersuchung ist es, die ziemlich langwierige strenge Rechnung zu vereinfachen. Statt nämlich die Nachbaratome im Molekül als Streuzentren zu betrachten, für jede Orientierung des Kerngerüstes gegenüber dem Röntgenstrahl die Größe $\varkappa$ zu berechnen und dann über alle Orientierungen zu mitteln, wollen wir zunächst das Feld der Nachbaratome um das absorbierende Atom durch Drehung mitteln und erst hinterher die Größe $\varkappa$ bestimmen.

Die Wechselwirkung des herausgeworfenen Elektrons mit den anderen Elektronen wird wie früher durch ein geeignetes statisches Feld ersetzt, woraus ein Einelektronenproblem hervorgeht. Durch die Mittelung erhält das Feld des absorbierenden Atoms nebst der darin durch die Nachbaratome bewirkten Störung Kugelsymmetrie. Inwiefern diese Behandlungsweise erlaubt ist, kann nur ein Vergleich mit der Erfahrung lehren.

Die ganze Rechnung zerfällt nach dem eben Gesagten in drei Teile:

1. Die Auswertung des Feldes des isolierten absorbierenden Atoms und die Bestimmung der Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons.

---

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 468, 1932. — [2]) H. Petersen, ebenda **80**, 258, 1933; s. auch Dissertation Groningen, 1933.

Falls es sich um $K$-Absorption handelt, hat man nur die Wellenfunktionen mit $l = 1$ nötig.

2. Die Auswertung der kugelsymmetrischen Störung, welche die Nachbaratome bei der Mittelung über alle Orientierungen hervorrufen, und die Bestimmung der Wellenfunktionen des herausgeworfenen Elektrons im gestörten Feld.

3. Die Auswertung der Größe $\varkappa(W)$ und den Vergleich mit den Resultaten der exakten Methode und der Erfahrung.

Wir führen den Vergleich für $GeCl_4$ durch, wo die strenge Rechnung sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben hat[1]).

## § 1. *Das Feld des absorbierenden* Ge-*Atoms.*

Bis heute liegt keine Auswertung des Ge-Feldes nach der Hartreeschen Methode vor. Wir haben nun das bekannte Hartree-Feld des Kryptons[2]) (Atomnummer $Z = 36$) für den Fall des Germaniums ($Z = 32$) in gleicher Weise umgerechnet, wie man das nach der Thomas-Fermischen Methode[3]) tut. Dort erhält man das Feld $V$ für die Atomnummer $Z$ und den Kernabstand $r$ aus dem Feld $V'$ für die Atomnummer $Z'$ und den Kernabstand $r'$ nach der Formel

$$V(Z, r) = \left(\frac{Z}{Z'}\right)^{4/3} V(Z', r'), \quad r' = \left(\frac{Z}{Z'}\right)^{1/3} r.$$

Näherungsweise dürfte diese Umrechnung auch bei der Hartreeschen Methode vernünftig sein, solange $Z$ und $Z'$ nicht zu verschieden sind, wobei das Hartree-Feld den allgemeinen Vorzug hat, für große Entfernungen schneller abzuklingen als das Thomas-Fermi-Feld, was den physikalischen Verhältnissen besser entspricht.

Das so erhaltene Feld muß endlich noch korrigiert werden, weil das herausgeworfene Elektron nicht dem elektrostatischen Felde eines neutralen Ge-Atoms unterworfen ist, sondern einem Felde, worin die Abschirmung, die von einem Elektron in der $K$-Schale herrührt, weggefallen ist. Diese Korrektion erhält man durch Auswertung des Potentials, welches die Ladungsverteilung eines Elektrons in der $K$-Schale hervorruft.

---

[1]) D. R. Hartree, R. de L. Kronig u. H. Petersen, Physica **1**, 895, 1934. — [2]) S. z. B. J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **66**, 51, 1931. — [3]) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1926; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

Von den Wellenfunktionen des herausgeworfenen Elektrons im isolierten Atom brauchen wir nur, wie sich später zeigen wird, die Phasen $\delta_l$ am Orte des Chlorkerns. Diese Phasen können näherungsweise nach der Formel[1])

$$\delta_l = \int_{r_1}^{\varrho} \sqrt{2W - 2U(r) - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}\, \mathrm{d}r - \int_{r_0}^{\varrho} \sqrt{2W - \frac{(l+1/2)^2}{r^2}}\, \mathrm{d}r$$

berechnet werden, worin $W$ die Energie des Elektrons, $U(r)$ das korrigierte Potential und $r$ die radiale Entfernung vom Kern bedeuten (alle Größen in Hartree-Einheiten). $\varrho$ bezeichnet den Abstand Ge-Kern–Cl-Kern, $r_1$ und $r_0$ die Nullstellen des Integranden des ersten bzw. des zweiten Integrals. In unserem Falle genügt es, das Verfahren auf $\delta_1$ und auf einige Werte der Energie $W$ anzuwenden. Zwischen den so erhaltenen $\delta_1$-Werten kann dann interpoliert werden.

## § 2. *Die Auswertung der kugelsymmetrischen Störung im Felde des absorbierenden* Ge-*Atoms.*

Der Abstand eines willkürlichen Aufpunktes vom Kern der Ge-Atoms sei $r$, vom Kern des Cl-Atoms $R$, der Abstand Ge–Cl $\varrho$. Das Potential des Cl-Atoms sei in der Form

$$v(R) = \frac{Z(R)}{R}$$

gegeben. Wir fragen nach dem mittleren Potential $\bar{v}$ im Aufpunkt $P$, wenn $\varrho$ alle möglichen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit hat, entsprechend der in der Einleitung angekündigten Mittelung des Störungspotentials. Wir erhalten

$$\bar{v} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \frac{Z(R)}{R} \cdot 2\pi \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta.$$

Die Gleichung

$$R^2 = r^2 + \varrho^2 - 2\, r\, \varrho \cos\vartheta$$

ermöglicht den Übergang nach der Variablen $R$. Es wird

$$\bar{v} = \frac{1}{2r\varrho} \int_{r-\varrho}^{r+\varrho} Z(R)\, \mathrm{d}R \quad \text{für} \quad \varrho < r$$

---

[1]) W. Henneberg, Naturw. **20**, 561, 1932; ZS. f. Phys. **83**, 555, 1933; H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Nature **130**, 276, 1932; s. auch H. Petersen, Dissertation Groningen, 1933.

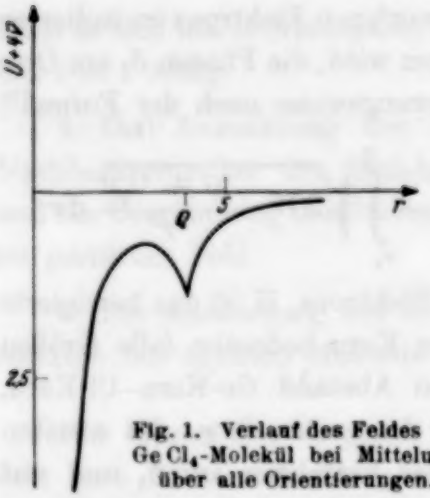



Fig. 1. Verlauf des Feldes im $GeCl_4$-Molekül bei Mittelung über alle Orientierungen.

und

$$\bar{v} = \frac{1}{2\,r\,\varrho} \int_{\varrho - r}^{r + \varrho} Z(R)\,\mathrm{d}R \quad \text{für} \quad \varrho > r.$$

Setzen wir noch

$$\int_0^R Z(R)\,\mathrm{d}R = \Omega(R),$$

so erhalten wir schließlich

$$\bar{v} = \frac{1}{2\,r\,\varrho}\,[\Omega(r + \varrho) - \Omega(|r - \varrho|)].$$

Diese Funktion $\Omega(R)$ kann natürlich in universeller Weise unter Zugrundelegung des Thomas-Fermi-Feldes numerisch berechnet werden. Da für Cl das Hartree-Feld bekannt ist[1]), benutzen wir dieses und zeigen in Fig. 1 den Verlauf des durch 4 Cl-Atome im Abstande $\varrho = 2{,}10$ Å $= 3{,}95$ Hartree-Einheiten gestörten Germaniumfeldes.

### *§ 3. Die Störungsrechnung.*

Die Wellengleichung für den radialen Teil $P(r)$ der Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons im gestörten Felde des Ge-Atoms lautet, wenn wir noch

$$P(r) = \frac{F(r)}{r}$$

setzen:

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\,r^2} - \frac{l\,(l+1)}{r^2} F + 2\,[W - U - 4\,\bar{v}]\,F = 0.$$

$U$ ist das Potential des ungestörten Ge-Atoms, $4\,\bar{v}$ das von den vier Cl-Atomen herrührende gemittelte Störungspotential, wie wir es im vorigen Paragraphen berechnet haben, $W$ die Energie.

Den Einfluß von $\bar{v}$ auf die Wellenfunktion wollen wir durch ein Störungsverfahren in Rechnung ziehen. In unserem Falle wird das Elektron aus der $K$-Schale entfernt, bekommt also $l = 1$. Eine Abschätzung zeigt nun, daß in dem Gebiete von $r$, wo $\bar{v}$ wesentlich ist, sowohl $U$ als auch $l\,(l+1)/r^2$ schon klein sind. Wir können also annähernd so verfahren, daß wir den Verlauf von $F$ bis zu dem Werte von $r$, wo $\bar{v}$ merkbar wird, gleich dem

[1]) D. R. Hartree, R. de L. Kronig, H. Petersen, l. c.

Verlauf für das isolierte Ge-Atom setzen, den weiteren Verlauf aber aus der verkürzten Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 F}{\mathrm{d}\, r^2} + 2[W - 4\,\bar{v}]F = 0 \tag{1}$$

bestimmen, wenn wir nur für den richtigen Anschluß an den Verlauf von $F$ im Innern des Ge-Atoms sorgen.

Wir setzen nun zur Lösung von (1)

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + \cdots,$$

wobei $F_0$ dem ungestörten Fall entspricht. Mit

$$W = 2\,\pi^2\,\alpha^2 \tag{2}$$

hat $F_0$ die Gestalt

$$F_0 = A_0 \sin 2\,\pi\,\alpha\, r + B_0 \cos 2\,\pi\,\alpha\, r = \sqrt{A_0^2 + B_0^2}\,\sin(2\,\pi\,\alpha\, r + \delta_1). \tag{3}$$

$F_1$ muß dann der inhomogenen Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 F_1}{\mathrm{d}\, r^2} + (2\,\pi\,\alpha)^2 F_1 = 8\,\bar{v}\, F_0$$

genügen, deren Lösung wir durch ein Verfahren bestimmen können, das aus der Theorie der erzwungenen Schwingungen bekannt ist[1]). Danach setzen wir

$$F_1 = \frac{1}{2\,\pi\,\alpha}\int_0^r \sin 2\,\pi\,\alpha\,(r - \xi)\cdot 8\,\bar{v}\,(\xi)\, F_0\,(\xi)\,\mathrm{d}\,\xi,$$

worin $\xi$ eine Hilfsvariable bezeichnet. Wir nehmen nun für $F_0$ den Ausdruck (3). Dann wird nach elementarer Umrechnung

$$F_1 = \frac{2}{\pi\,\alpha}\Big\{\int_0^r [A_0 \sin 4\,\pi\,\alpha\,\xi + B_0\,(1 + \cos 4\,\pi\,\alpha\,\xi)]\,\bar{v}\,(\xi)\,\mathrm{d}\,\xi\cdot \sin 2\,\pi\,\alpha\, r$$
$$- \int_0^r [A_0\,(1 - \cos 4\,\pi\,\alpha\,\xi) + B_0 \sin 4\,\pi\,\alpha\,\xi]\,\bar{v}\,(\xi)\,\mathrm{d}\,\xi \cos 2\,\pi\,\alpha\, r\Big\}\cdot$$

Da $\bar{v}\,(\xi)$ bei $\xi = \varrho$ eine Spitze hat (siehe Fig. 1), ist es später bequemer, statt $\xi$ die neue Variable

$$x = \xi - \varrho$$

einzuführen. Für hinreichend große $r$, wo $\bar{v}$ praktisch Null geworden ist, werden außerdem die Koeffizienten von $\sin 2\,\pi\,\alpha\, r$ und $\cos 2\,\pi\,\alpha\, r$ im Ausdruck für $F_1$ unabhängig von $r$, und man bekommt dort

$$F_1 = A_1 \sin 2\,\pi\,\alpha\, r + B_1 \cos 2\,\pi\,\alpha\, r.$$

---

[1]) S. z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, 2. Aufl., 1931, S. 243; H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., 1931, S. 63.

Dabei ist

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \frac{2}{\pi\alpha}[(I_1\cos 2\tau + I_2\sin 2\tau)\,A_0 + (I_0 - I_1\sin 2\tau + I_2\cos 2\tau)\,B_0], \\ B_1 &= \frac{2}{\pi\alpha}(I_0 + I_1\sin 2\tau - I_2\cos 2\tau)\,A_0 + (I_1\cos 2\tau + I_2\sin 2\tau)\,B_0], \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

wo

$$I_0 = \int \bar{v}\,\mathrm{d}x,\ I_1 = \int \bar{v}\sin 4\pi\alpha x\,\mathrm{d}x,\ I_2 = \int \bar{v}\cos 4\pi\alpha x\,\mathrm{d}x,\ \tau = 2\pi\alpha\varrho$$

bestimmte Integrale über den ganzen Verlauf von $\bar{v}$ bedeuten, die noch Funktionen von $a$ oder von $\tau$ sind.

### *§ 4. Die Bestimmung der Größe $\varkappa(W)$.*

Die Größe $\varkappa(W)$ ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten beim molekularen und atomaren Absorptionsprozeß und daher gleich dem Verhältnis der Quadrate der betreffenden Matrixelemente des elektrischen Moments. In diesen Matrixelementen ist die Wellenfunktion des $K$-Zustandes dieselbe. Die Form der Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons ist in dem Gebiete, wo die Wellenfunktion des $K$-Zustandes merklich von Null verschieden ist, d. h. in der Nähe des Ge-Kerns, auch beinahe identisch, da dort das Feld der Cl-Atome kaum eine Rolle mehr spielt. Ein Unterschied in den Matrixelementen entsteht also nur durch den Unterschied im Normierungsfaktor der Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons. Dieser Faktor muß so bestimmt werden, daß diese Wellenfunktion im Unendlichen in beiden Fällen gleiche Amplitude hat. Es muß also

$$\frac{1}{\varkappa(W)} = \frac{(A_0 + A_1)^2 + (B_0 + B_1)^2}{A_0^2 + B_0^2}$$

sein, oder, da wir uns doch auf eine erste Näherung beschränken,

$$\frac{1}{\varkappa(W)} = \frac{A_0^2 + B_0^2 + 2\,(A_0 A_1 + B_0 B_1)}{A_0^2 + B_0^2}.$$

Einsetzen der Ausdrücke (4) für $A_1$ und $B_1$ und Berücksichtigung von Gleichung (3) ergibt schließlich

$$\frac{1}{\varkappa(W)} = 1 - \frac{4}{\pi\alpha}[I_1\cos 2\,(\tau - \delta_1) + I_2\sin 2\,(\tau - \delta_1)]$$

mit

$$\tau = 2\pi\alpha\varrho$$

oder nach (2)

$$\tau = \sqrt{2\,W}\,\varrho.$$

Die Integrale $I_1$ und $I_2$ sind elementar zu berechnen, falls man den Verlauf von $\bar{v}$ in geeigneter Weise durch Exponentialfunktionen annähert. Im Fall des $GeCl_4$ ergaben die Funktionen

$$\bar{v}(x) = -0{,}2735\, e^{1{,}088\, x} \quad \text{für} \quad -\varrho \leqq x \leqq 0$$

und

$$\bar{v}(x) = -0{,}2735\, e^{-1{,}763\, x} \quad \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq \infty$$

eine befriedigende Darstellung von $\bar{v}$.

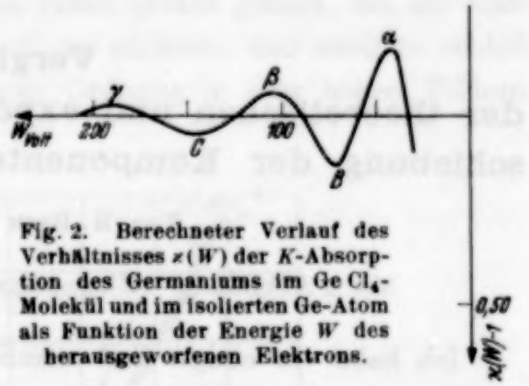



Fig. 2. Berechneter Verlauf des Verhältnisses $\varkappa(W)$ der $K$-Absorption des Germaniums im $GeCl_4$-Molekül und im isolierten Ge-Atom als Funktion der Energie $W$ des herausgeworfenen Elektrons.

Die numerische Bestimmung von $\delta_1$ haben wir schon in § 1 besprochen. Der Verlauf der Größe $\varkappa(W)$ ist in Fig. 2 dargestellt und zeigt Maxima und Minima, wie zu erwarten war. Wir haben ihn nur für $W > 30$ Volt gegeben, da bei sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten das Näherungsverfahren sicher nicht mehr zuverlässig ist. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Lage dieser Extrema, wie sie sich aus der Erfahrung, der exakten und der angenäherten Berechnung ergeben.

Tabelle 1.

| | $\alpha$ | $B$ | $\beta$ | $C$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $W_{exp}$ | 50 | 86 | 120 | 160 | 203 |
| $W_{\text{exakte Theorie}}$ | 59 | 85 | 117 | 155 | 196 |
| $W_{\text{angenäherte Theorie}}$ | 42 | 73 | 105 | 146 | 189 |

Die neuen Werte sind also im Mittel etwa um 10 Volt zu klein, was bei dem approximativen Charakter der Methode eine recht befriedigende Übereinstimmung ist.

Zum Schluß möchte ich Herrn Kronig für seine Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen

*Groningen*, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

# Vergleich der theoretischen und experimentell gefundenen Verschiebung der Komponente $H_\gamma\, \pi\, 18$ im Stark-Effekt.

Von **K. Basu** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. September 1935.)

Ich habe vor einiger Zeit ziemlich ausführlich eine Theorie der Berechnung des Stark-Effektes höherer Ordnung veröffentlicht[1]), in der es mir gelungen ist, das dritte und vierte Reihenglied des Energiewertes für Wasserstoff zu finden; es zeigte sich, daß die Stark-Effektverschiebung der Balmer-Linien einem Gesetz der Form

$$\Delta\tilde{\nu} = aJ - bJ^2 + cJ^3 - dJ^4$$

gehorcht, wo $J$ die Feldstärke bedeutet. Die Werte der Konstanten $a$, $b$, $c$ und $d$ sind von Ishida und Hiyama[2]) und von mir (l. c.) für $J = 10^6$ Volt pro cm für verschiedene $\pi$- und $\sigma$-Komponenten von $H_\alpha$, $H_\beta$ und $H_\gamma$ gegeben worden. In der erwähnten Arbeit habe ich ein $\Delta\lambda - J$-Diagramm mit der Unterschrift „Aufspaltungsdiagramm" für $H_\gamma\, \pi\, 18$ konstruiert.

Tabelle 1. $H_\gamma$: $\lambda = 4340{,}47$ Å, $\tilde{\nu} = 23039{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$.

| $J$ in $10^6$ Volt/cm | $\lambda - \Delta\lambda_{beob}$ | $\lambda - \Delta\lambda_{ber}$ | $\Delta\lambda_{beob}$ | $\Delta\lambda_{ber}$ | $\Delta\lambda_{ber} - \Delta\lambda_{beob}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,130 000 | 4312,8 | 4312,27 | 27.67 | 28,20 | + 0,53 |
| 0,192 000 | 4300,0 | 4298,50 | 40,47 | 41,97 | + 1,50 |
| 0,239 000 | 4290,4 | 4288,90 | 50,07 | 51,57 | + 1,50 |
| 0,256 000 | 4286,9 | 4285,28 | 53,57 | 55,19 | + 1,62 |
| 0,299 000 | 4278,3 | 4276,15 | 62,17 | 64,32 | + 2,15 |
| 0,331 000 | 4271,9 | 4269,38 | 68,57 | 71,09 | + 2,52 |
| 0,375 000 | 4263,3 | 4260.10 | 77,17 | 80,37 | + 3,20 |
| 0,434 750 | 4251,3 | 4247.58 | 89,17 | 92,89 | + 3,72 |
| 0.571 700 | 4225,8 | 4219.20 | 114,67 | 121,27 | + 6,60 |
| 0,584 400 | 4223,5 | 4216,51 | 116,97 | 123,96 | + 6,99 |
| 0,596 000 | 4221,3 | 4214,13 | 119,17 | 126,34 | + 7,17 |
| 0,600 550 | 4220,4 | 4213,19 | 120,07 | 127,28 | + 7,21 |
| 0,621 900 | 4216,4 | 4208,81 | 124,07 | 131,66 | + 7,59 |
| 0,629 970 | 4214,9 | 4207,17 | 125,57 | 133,30 | + 7,73 |

[1]) K. Basu, Bull. Cal. Math. Soc. **26**, Nr. 3 und 4, 1934. — [2]) Y. Ishida u. S. Hiyama, Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Res., Tokyo 1928, S. 152.

Aus dem sehr dichten Zusammenfallen der Kurven für die dritte und vierte Näherung schloß ich, daß für Felder zwischen 0,6 und 1,0 Millionen Volt/cm die Störungsrechnung bis zum dritten Glied gerade genügt, um die Verschiebung der Komponente $\pi$ 18 von $H_\gamma$ zu erklären, und zweitens schloß ich, daß die Störungsrechnung höherer Ordnung in sehr hohen Feldern

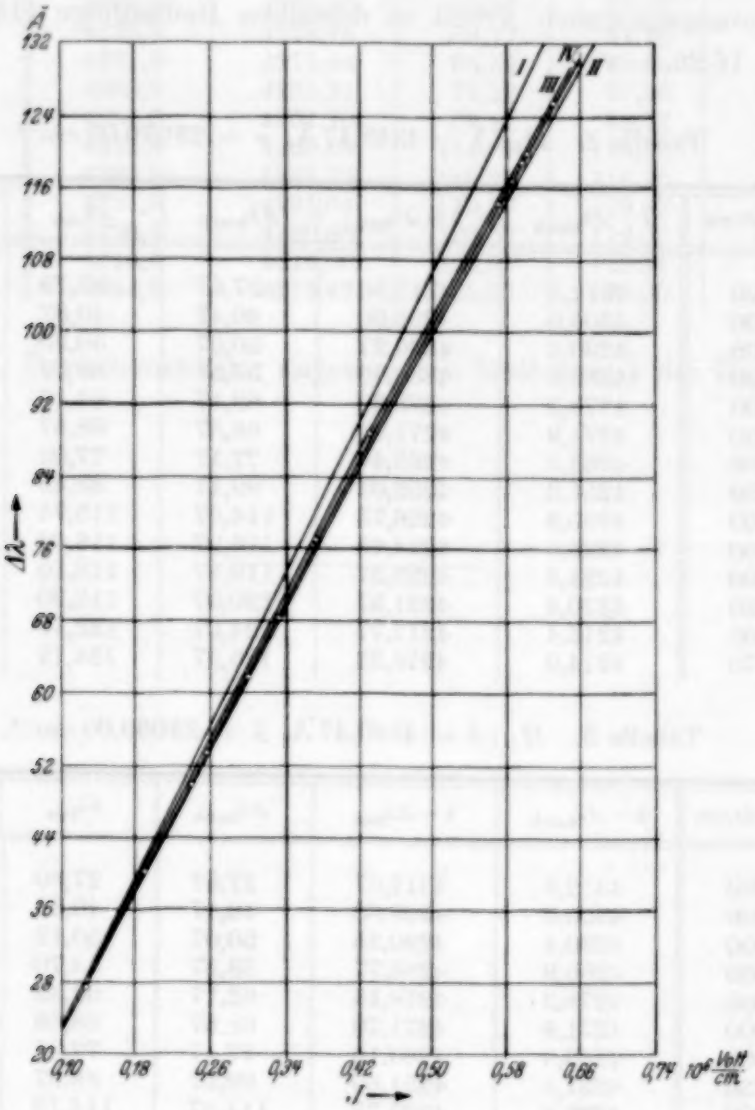



Fig. 1.

zu schweren Fehlern führen würde, da der Energiewert dann nicht mehr konvergiert, was ziemlich streng begründet wurde. In der vorliegenden Arbeit habe ich den Effekt für alle vier Näherungen für Felder zwischen 0,13 bis $0{,}622997 \cdot 10^6$ Volt/cm für dieselbe Komponente $\pi$ 18 von $H_\gamma$ berechnet, und bin zu dem Schluß gekommen, daß innerhalb dieses Feld-

stärkengebietes die Näherung vierter Ordnung im ganzen eine Spur besser ist als die der dritten. Die experimentellen Daten für den Stark-Effekt habe ich der Arbeit von Gebauer und Rausch von Traubenberg[1]) für diesen Feldstärkenbereich entnommen. In den vier Tabellen habe ich den Effekt in erster, zweiter, dritter und vierter Ordnung beigefügt; aus ihnen ist die Figur konstruiert. Die Werte für $a$, $b$, $c$ und $d$ betragen nach meiner vorangegangenen Arbeit in derselben Reihenfolge 1159,02, 130,5, 29,3 und 16,26.

Tabelle 2. $H_\gamma$: $\lambda = 4340{,}47$ Å. $\tilde{\nu} = 23039{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$.

| $J$ in $10^6$ Volt/cm | $\lambda - \Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ | $\lambda - \Delta\lambda_{\mathrm{ber}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{ber}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{ber}} - \Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,130 000 | 4312,8 | 4312,68 | 27,67 | 27,79 | + 0,12 |
| 0,192 000 | 4300,0 | 4299,60 | 40,47 | 40,87 | + 0,40 |
| 0,239 000 | 4290,4 | 4290,27 | 50,07 | 50,20 | + 0,13 |
| 0,256 000 | 4286,9 | 4286,85 | 53,57 | 53,62 | + 0,05 |
| 0,299 000 | 4278,3 | 4278,30 | 62,17 | 62,17 | 0,00 |
| 0,331 000 | 4271,9 | 4271,90 | 68,57 | 68,57 | 0,00 |
| 0,375 000 | 4263,3 | 4263,44 | 77,17 | 77,03 | — 0,14 |
| 0,434 750 | 4251,3 | 4252,02 | 89,17 | 88,45 | — 0,72 |
| 0,571 700 | 4225,8 | 4226,73 | 114,67 | 113,74 | — 0,93 |
| 0,584 400 | 4223,5 | 4224,45 | 116,97 | 116,02 | — 0,95 |
| 0,596 000 | 4221,3 | 4222,37 | 119,17 | 118,10 | — 1,07 |
| 0,600 550 | 4220,4 | 4221,57 | 120,07 | 118,90 | — 1,17 |
| 0,621 900 | 4216,4 | 4217,77 | 124,07 | 122,70 | — 1,37 |
| 0,629 970 | 4214,9 | 4216,33 | 125,57 | 124,12 | — 1,45 |

Tabelle 3. $H_\gamma$: $\lambda = 4340{,}47$ Å. $\tilde{\nu} = 23039{,}00\ \mathrm{cm}^{-1}$.

| $J$ in $10^6$ Volt/cm | $\lambda - \Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ | $\lambda - \Delta\lambda_{\mathrm{ber}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{ber}}$ | $\Delta\lambda_{\mathrm{ber}} - \Delta\lambda_{\mathrm{beob}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,130 000 | 4312,8 | 4312,67 | 27,67 | 27,80 | + 0,13 |
| 0,192 000 | 4300,0 | 4299,80 | 40,47 | 40,67 | + 0,20 |
| 0,239 000 | 4290,4 | 4290,35 | 50,07 | 50,12 | + 0,05 |
| 0,256 000 | 4286,9 | 4286,77 | 53,57 | 53,70 | + 0,13 |
| 0,299 000 | 4278,3 | 4278,15 | 62,17 | 62,32 | + 0,15 |
| 0,331 000 | 4271,9 | 4271,79 | 68,57 | 68,68 | + 0,11 |
| 0,375 000 | 4263,3 | 4263,15 | 77,17 | 77,32 | + 0,15 |
| 0,434 750 | 4251,3 | 4251,60 | 89,17 | 88,87 | — 0,30 |
| 0,571 700 | 4225,8 | 4225,75 | 114,67 | 114,72 | + 0,05 |
| 0,584 400 | 4223,5 | 4223,40 | 116,97 | 117,07 | + 0,10 |
| 0,596 000 | 4221,3 | 4221,26 | 119,17 | 119,21 | + 0,01 |
| 0,600 550 | 4220,4 | 4220,43 | 120,07 | 120,04 | — 0,03 |
| 0,621 900 | 4216,4 | 4216,51 | 124,07 | 123,96 | — 0,11 |
| 0,629 970 | 4214,9 | 4215,03 | 125,57 | 125,44 | — 0,11 |

[1]) R. Gebauer und H. Rausch von Traubenberg, ZS. f. Phys. **71**. 291, 1931.

Tabelle 4. $H_\gamma$: $\lambda = 4340{,}47$ Å, $\tilde{\nu} = 23039{,}00$ cm$^{-1}$.

| $J$ in $10^6$ Volt/cm | $\lambda - \Delta\lambda_{beob}$ | $\lambda - \Delta\lambda_{ber}$ | $\Delta\lambda_{beob}$ | $\Delta\lambda_{ber}$ | $\Delta\lambda_{ber} - \Delta\lambda_{beob}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,130 000 | 4312,8 | 4312,77 | 27,67 | 27,70 | + 0,03 |
| 0,192 000 | 4300,0 | 4299,80 | 40,47 | 40,67 | + 0,20 |
| 0,239 000 | 4290,4 | 4290,20 | 50,07 | 50,27 | + 0,20 |
| 0,256 000 | 4286,9 | 4286,80 | 53,57 | 53,67 | + 0,10 |
| 0,299 000 | 4278,3 | 4278,75 | 62,17 | 61,72 | − 0,45 |
| 0,331 000 | 4271,9 | 4271,84 | 68,57 | 68,63 | + 0,06 |
| 0,375 000 | 4263,3 | 4263,21 | 77,17 | 77,26 | + 0,09 |
| 0,434 750 | 4251,3 | 4251,70 | 89,17 | 88,77 | − 0,40 |
| 0,571 700 | 4225,8 | 4226,08 | 114,67 | 114,39 | − 0,28 |
| 0,584 400 | 4223,5 | 4223,75 | 116,97 | 116,72 | − 0,25 |
| 0,596 000 | 4221,3 | 4221,64 | 119,17 | 118,83 | − 0,24 |
| 0,600 550 | 4220,4 | 4220,80 | 120,07 | 119,67 | − 0,40 |
| 0,621 900 | 4216,4 | 4216,96 | 124,07 | 123,51 | − 0,56 |
| 0,629 970 | 4214,9 | 4215,47 | 125,57 | 125,00 | − 0,57 |

*Calcutta*, Departement der angewandten Mathematik der Universität.

# Elektrolyse, Dendritenwachstum und Durchschlag in den Alkalihalogenidkristallen.

Von **A. v. Hippel** in Kopenhagen.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 15. November 1935.)

Versuche über die Elektrolyse von Steinsalz mit Kupferelektroden bei hoher Temperatur führten zu der Beobachtung, daß die an sich nur im Ultraviolett bemerkbare Einwanderung von Kupferionen durch Elektroneneinwanderung aus der Kathode sichtbar gemacht und fixiert wird. Aus Form und Farbe der Kupferabscheidung lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Art der Fixierung und der Ionen- und Elektroneneinwanderung. Aus der Lage der Kupferkappe und Zeitmessungen bis zu ihrem Auftauchen läßt sich die mittlere Beweglichkeit der Ionen und Elektronen bestimmen (s. 1.). Das Verhalten anderer Alkalihalogenide bei demselben Elektrolyseprozeß zeigt, daß man das Auftreten verschiedener Verbindungsformen und Reaktionen durch die Wanderung der optischen Absorption im elektrischen Felde, durch ihre Elektronen- und Temperaturempfindlichkeit sowie durch Dendritbildung verfolgen kann (s. 2.). In Gegenwart von Elektronen entsteht im Steinsalz ein sehr schnell wachsender Dendrittyp, der bei etwa 570° C einen scharfen Richtungsumschlag aus der [100]- in die [110]-Gitterrichtung vollzieht. Er wird zwei verschiedenen Entladungsprozessen für die Kationen zugeschrieben. Die Erscheinung gestattet Rückschlüsse auf die elementare Wanderungsrichtung der Elektronen im Gitter. Durch Elektrolyse von Flüssigkeitseinschlüssen im Kristall läßt sich der Feldverlauf anschaulich aufzeichnen (s. 3.). Auch bei hohen Temperaturen wird normalerweise die endgültige Zerstörung des Kristalls durch einen „elektrischen" Durchschlag eingeleitet. Die vom Verfasser früher bei Zimmertemperatur gefundenen Richtungsgesetze lassen sich hier in der Entwicklung verfolgen. Nebenbei ergibt sich eine Deutung der „Funkenknoten", die bei Funkendurchschlag im Gase beobachtet wurden (s. 4.). Aus den Resultaten unter 1. und 4. folgt ein Versuch, der direkt die Elektronennatur des „elektrischen" Durchschlags beweist (s. 5.).

*1. Einwanderung und Festlegung von Kupferionen in Steinsalz.* Aus einem Steinsalzkristall wird eine Platte von etwa 1,8 cm Länge, 0,8 cm Breite und einigen Millimetern Dicke herausgespalten. In die kurzen Endflächen wird je ein angespitzter Kupferdraht als Elektrode eingeschmolzen, an eine Seitenfläche ein Thermoelement angedrückt und der Kristall im Quarzhalter in einen elektrischen Ofen geschoben (Fig. 1). Sind etwa 550° C erreicht, so beobachtet man bei etwa 800 Volt Spannung zwischen den Elektroden folgendes (Fig. 2):

Eine kurze Zeit geschieht eventuell sichtbar nichts (Fig. 2a); der Strommesser zeigt einen langsam ansteigenden elektrolytischen Strom an von einigen Zehntel Milliampere. Plötzlich bricht aus der Kathode eine

kirschrote Farbwolke gegen die Anode vor (Fig. 2b). Die von Stasiw[1]) zuerst entdeckte Elektroneneinwanderung, kenntlich am Auftreten der „F-Bande"[2]), hat begonnen. Noch hat die unscharfe Vorderfront der Wolke die Gegenelektrode nicht erreicht, da wird ihr weiteres Vordringen aufgehalten. Äußerst schnell bildet sich in einigem Abstand vor der Anode ein rubinroter Schutzring (Fig. 2c) und umschließt bald als starke Schutzkappe die ganze Elektrode (Fig. 2d). Ob der klare Zwischenraum zwischen Anode und Schutzkappe vollständig durch die Absorption ausgefüllt wird, hängt anscheinend davon ab, ob Fehler in der Schutzkappe den Elektronen das Durchdringen ermöglichen.

Fig. 1. Quarzhalter mit Kristall und Thermoelement im elektrischen Ofen.

Durch Umpolen der Spannung läßt sich die Elektronenwolke mit scharfer Hinterfront zurückziehen (Beginn Fig. 2d). Der Kristall wird klar bis auf den roten Farbpilz an der alten Anode, der ortsfest bestehen bleibt. Gleichzeitig zeigen sich an der früheren Kathode Dendritenansätze, die von der Farbwolke verdeckt waren (Fig. 2e).

Die zurückgebliebene Farbkappe hemmt den Elektronenaustritt aus der neuen Kathode[3]), über kurz oder lang aber wird sie von einer Elektronenwolke durchbrochen. Der Vorgang wiederholt sich; auch um die zweite Elektrode mit ihren Dendritansätzen zieht sich die rote Schutzhülle (Fig. 2f). Schnell abgekühlt zeigt der Kristall die bekannte gelbbraune Elektronenfärbung, schwärzlich an den Stellen sehr hoher Farbzentrenkonzentration, während die Anodenkappen unverändert rubinrot bis grellrot erscheinen.

Je höher die Spannung gewählt wurde, je länger die elektronenfreie Elektrolyse währte, desto weiter erscheint die Farbkappe gegen die Kathode

---

[1]) O. Stasiw, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl., Heft 26, 1932. — [2]) E. Mollwo, ZS. f. Phys. **85**, 56, 1933. — [3]) Die Hemmung hat einen doppelten Grund: Der Cu-Niederschlag zerstört das Gitter lokal. Dadurch wird das Gebiet elektrolytisch besser leitend, also der Feldgradient in ihm kleiner. Außerdem bilden Grenzflächen für die Durchwanderung der Elektronen ein großes Hindernis, wie man sich durch andere Versuche überzeugen kann.

vorgeschoben[1]). Es wandern Kupferionen aus der Anode in das Steinsalz ein und bilden einen Mischkristall, dessen Wachstum an der geänderten Ultraviolettabsorption zu verfolgen ist. Der *Elektronen*-Einbruch entwickelt die Grenze und Ausdehnung des Mischkristallgebietes im Sichtbaren und fixiert es gleichzeitig: Die Kupferionen neutralisieren sich dank ihrer höheren Ionisierungsspannung und bilden ortsfeste Störstellen. Daher ist

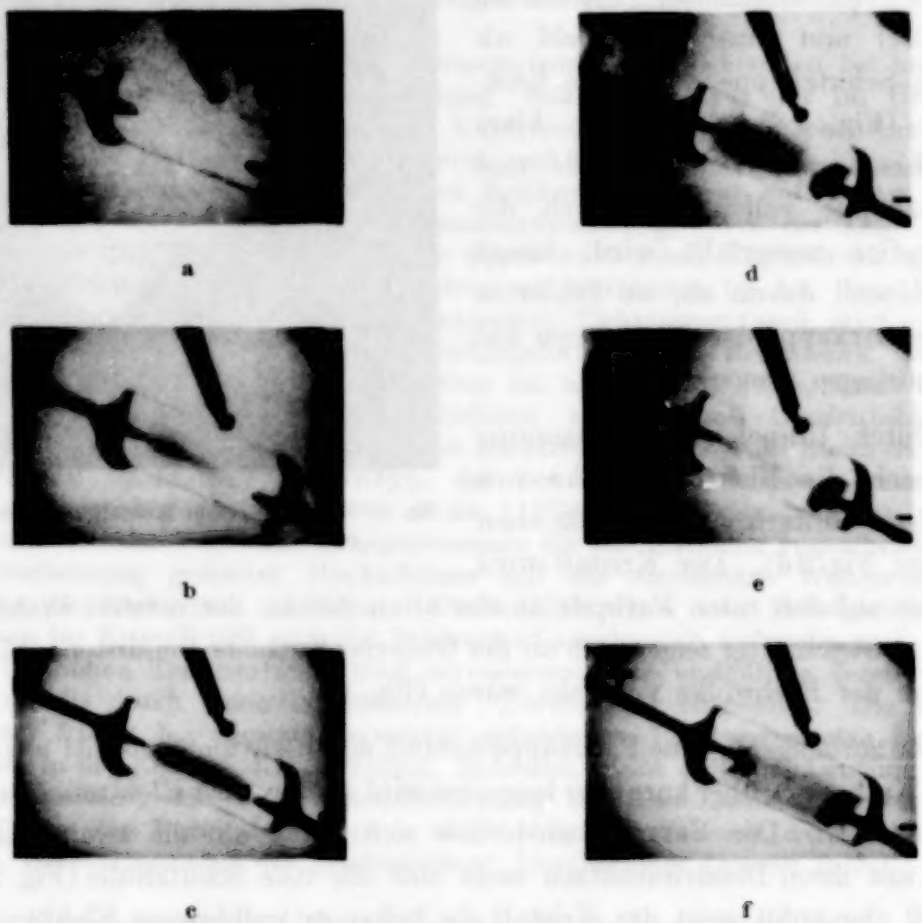



Fig. 2. Elektroneneinwanderung und Bildung des Kupferniederschlags im Steinsalz.

ihre Farbe weitgehend temperatur-unempfindlich, während sich die F-Bandenabsorption mit sinkender Temperatur stark nach kürzeren Wellen verschiebt[2]), weil sie dem unzerstörten Kristall angehört und voll mit der Wärmeschwingung des Gitters gekoppelt ist.

---

[1]) Das hat schon S. Arcybysev u. Mitarbeiter (C. R. URSS. **1**, 177; **3**, 23; **4**, 28, 1934) gesehen, der die Einwanderung von Kupfer in Steinsalz nachträglich additiv entwickelte. Er hat auf diese Weise die mittlere Ionenbeweglichkeit des Cu im Steinsalz gemessen (s. Tabelle 1), exponentielle Zunahme mit der Temperatur festgestellt und auch eine Kurve der Feldverteilung während der Elektrolyse des Cu aufgenommen. — [2]) Vgl. die Messungen von Mollwo, l. c

Eine nähere Untersuchung der Farbkappen zeigt, daß die Art des Kupferniederschlages von der Dichteverteilung beider Partner abhängt. Es können scharfe Farbzonen um die Anode herum auftreten (Fig. 3a):

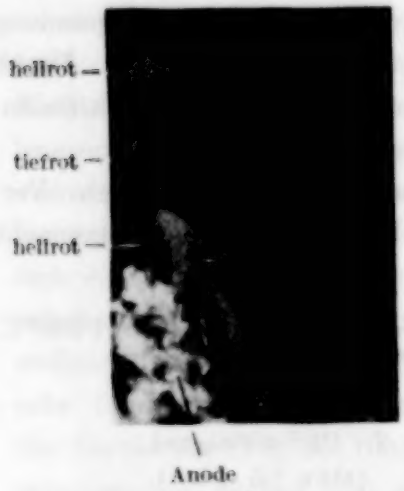



Fig. 3a. Zonenbildung in der Kupferkappe.

Fig. 3b. Farbschlieren und Draperien.

Hellrot innen, weil nur wenig Elektronen bis hier vordringen. Eine tiefrote Schale weiter außen, entsprechend einer großen Konzentration von Kupferionen und Elektronen. Anschließend eine hellrote Außenzone, weil hier ein Unterschuß von Kupfer vorhanden ist. Bei längerer Elektrolyse treten auch noch andere Farbtöne — lila, rosa bis blau hinauf — auf, wohl eine Koagulation des Cu andeutend. In natürlichem Steinsalz wurde außerdem gelegentlich eine fleckige grüne Absorption durch Elektronenentwicklung hervorgerufen, die offenbar Verunreinigungen (Mg?) entspricht.

Fig. 3c. Elektroneneinströmung in den Anodenbezirk, durch Kupferniederschlag fixiert.

An der Ausbildung der Farbkappe lassen sich die besonderen Emissionsverhältnisse der Anode für Kupferionen, der umgepolten Elektrode für Elektronen verfolgen. Die Emission erfolgt vielfach punktweise, dann bilden sich Farbschlieren und Draperien (Fig. 3b). Auch läßt sich unter Umständen die Elektroneneinströmung in das steile Anodenfeld durch den Cu-Niederschlag wie in einem hydrodynamischen Versuch sichtbar festhalten (Fig. 3c).

Da die Kappenbildung momentan sichtbar wird, wenn Elektronen mit den Cu-Ionen zusammentreffen, läßt sich die mittlere Geschwindigkeit der ersten Elektronen messen, die in vollkommen diffuser Front den Kristall durchwandern. Die Lage der Kupferzone gegenüber den Elektroden, die verstrichenen Elektrolysezeiten und die Elektrodenspannung liefern die mittlere Beweglichkeit der Cu-Ionen und Elektronen. Durch Umpolen kann man an der scharf zurücklaufenden hinteren Elektronenfront die spätere Elektronenbeweglichkeit feststellen.

Tabelle 1 gibt einige Orientierungsmessungen, die nach diesem Verfahren ohne Anstreben großer Präzision visuell und mit Stoppuhr gemacht wurden:

Tabelle 1. Mittlere Beweglichkeit in cm/sec-Volt/cm in NaCl bei 550° C.

| Cu-Ionen | Erste Elektronenfront | Elektronen später |
|---|---|---|
| $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ *) | $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ u. steigend |
| $(4{,}4 \cdot 10^{-6})$ | | (etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$) |

Zum Vergleich ist für die Cu-Ionen der Wert von Arcybysev[1]) in Klammern zugefügt, für die Elektronen ein Wert, wie er sich aus Stasiws Messungen bei höheren Temperaturen[2]) extrapoliert. Daß die erste Elektronenfront langsamer läuft als die folgenden ist verständlich, weil von ihr viele Störstellen im Kristall ausgefüllt und dadurch für später unschädlich gemacht werden.

*2. Kupfereinwanderung in andere Alkalihalogenide.* Im KCl liegt die Situation sehr ähnlich wie im Steinsalz. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Cu-Ionen ist größer; sie werden durch die Elektronen in roter Farbe entwickelt und fixiert. Zieht man nach längerer Elektrolyse die blaue Elektronenwolke zurück, so erscheint hinter ihr eine zur Kathode hin zunehmende braune, ortsfeste Absorption, die beim Erkalten in grau umschlägt. Die Temperaturempfindlichkeit der Färbung zeigt, daß es sich offenbar um eine neue Farbzentren-Absorption des Gitters handelt. Wie in der gelbbraunen F-Bandenfärbung des Steinsalzes (Fig. 4) treten in dieser Graufärbung alle Unregelmäßigkeiten und Gleitungen im Kristallbau hell hervor, weil auf den inneren Grenzflächen die Potentialmulden der gittereigenen Absorption zerstört sind.

*) Dieser Wert dürfte noch zu hoch sein, weil die beobachtete Wegstrecke sich hauptsächlich im Felde der Spitzenanode befindet. — *Zusatz bei der Korrektur*: Dazu paßt gut, daß Arcybysev in einer eben erschienenen Arbeit (C. R. URSS. III, 157, 1935) seine alten Angaben zurücknimmt und $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ angibt. — [1]) S. Arcybysev u. U. Parfianovic, l. c. — [2]) O. Stasiw, Gött. Nachr., Math.-Phys. Kl. Nr. 50, 1933.

Versuche *mit* KBr bringen eine Überraschung: Bei 440° C wandern Kupferionen in den Kristall aus der Anode ein als langsam vordringende, sichtbare rotbraune Wolke, die keine Elektronenentwicklung erfordert (Fig. 5). Bei 520° C ausgeführt, zeigt der Versuch keine Spur dieser Erscheinung. Die Elektrolyse bleibt farblos, bis sich plötzlich *aus der Kathode* mit großer Geschwindigkeit braune Wolken entwickeln, gefolgt von den blauen Wolken der Farbzentrenelektronen. *Im* KJ zeigt sich eine ähnlich merkwürdige Erscheinung: Nach unsichtbarer Elektrolyse dringen aus der Kathode rote flammenartige Wolken gegen die Anode vor (Fig. 6). Blaue Elektronenwolken suchen sich an ihnen vorbei zu schieben, zergehen aber wieder, während die Rotfärbung langsam vorrückt. Auch *im* RbBr wächst aus der Kathode eine rostrote Färbung heraus.

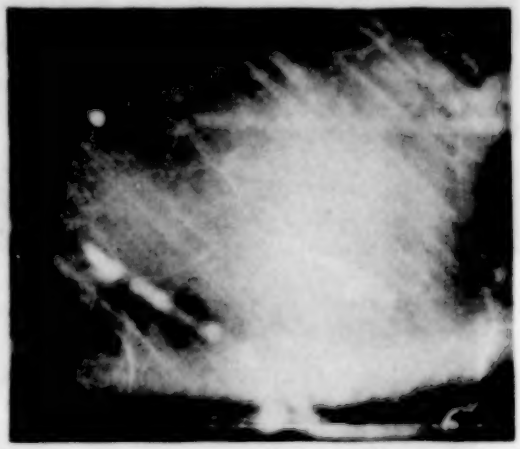


Fig. 4. Gleitungen und Grenzflächen im Inneren eines NaCl-Kristalls, bei F-Bandenverfärbung hell hervortretend.

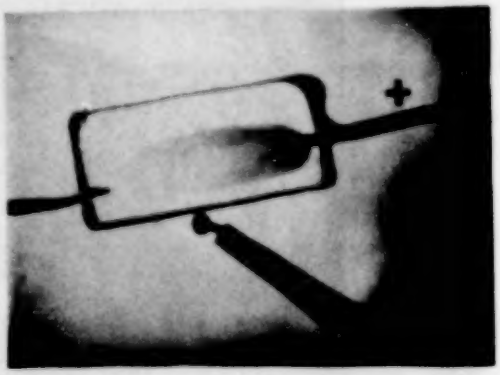


Fig. 5. Rotbraune Kupfereinwanderung in KBr bei 440° C, sichtbar ohne Elektronenentwicklung.

Folgender Versuch führt zum Verständnis der Erscheinung: Ersetzt man in einem KBr-Kristall die Kupfer*anode* durch einen Platindraht, so tritt weder die rotbraune Einwanderung von der Anodenseite (s. Fig. 5) noch der braune Farbeinbruch von der Kathodenseite (vgl. Fig. 6) her auf. Einzig die blauen Elektronenwolken der Elektroneneinwanderung dringen aus der Kupferkathode hervor. Mit Kupfer als Anode, Platin als Kathode hingegen wiederholen sich die oben beachteten Vorgänge.

Die Kupferionen stammen also aus der Anode und können offenbar *in zwei verschiedenen Modifikationen* im Kristall wandern. Bei tieferer Temperatur ist eine langsam vordringende Verbindung stabil mit Absorption im Sichtbaren ($CuBr_2$?). Bei höherer Temperatur tritt eine sehr viel schneller wandernde Form auf mit Absorption im Ultraviolett (CuBr?). Im zweiten Fall haben die Cu-Ionen den ganzen Kristall durchdrungen, ehe die Elek-

tronenemission der Kathode einsetzt. Die Elektronen werden sofort zum Anfärben der Cu-Ionen verwendet. Daher gehen die braunen bzw. roten Farbwolken von der Kathode aus, eine falsche Wanderungsrichtung des Cu vortäuschend und den Elektronennachschub stark behindernd.

Fig. 6. Ausbruch roter Farbwolken aus der Kathode im KJ.

*Im* NaF zeigten vorläufige Versuche gar keine Mischkristalleinwanderung des Cu, vielmehr wachsen von der Anode aus langsam sehr schön ausgebildete Dendrite in Richtung der Raumdiagonalen in den Kristall hinein (Fig. 7). Offenbar ist Kupferfluorid im NaF-Gitter völlig unlöslich und bahnt sich seinen Weg in Richtung des kleinsten Widerstandes, d. h. der geringsten Besetzungsdichte.

Schon diese wenigen Beispiele lassen erkennen, daß sich hier für die Elektrochemie ein neues Arbeitsfeld öffnet: Die Reaktionen bei höheren

Fig. 7. Dendrite im NaF an Kupferanode. Wachstumsrichtung die Raumdiagonalen. (Blickrichtung von der Kathode zur Anode.)

Temperaturen lassen sich im festen Körper verfolgen durch die Absorption im Sichtbaren und Ultraviolett, durch ihre Wanderung im elektrischen Felde, ihre Elektronen- und Temperaturempfindlichkeit. Endlich ist die Dendritbildung ein Kriterium, dessen Wichtigkeit sich im folgenden noch von ganz neuen Seiten zeigen wird.

*3. Die Dendritbildung im Steinsalz.* Während die Elektrolyse eines Steinsalzkristalls ohne Elektroneneinwanderung anscheinend keine besonders auffällige Na-Abscheidung erzeugt, vollzieht sich im Schutze der F-Banden-

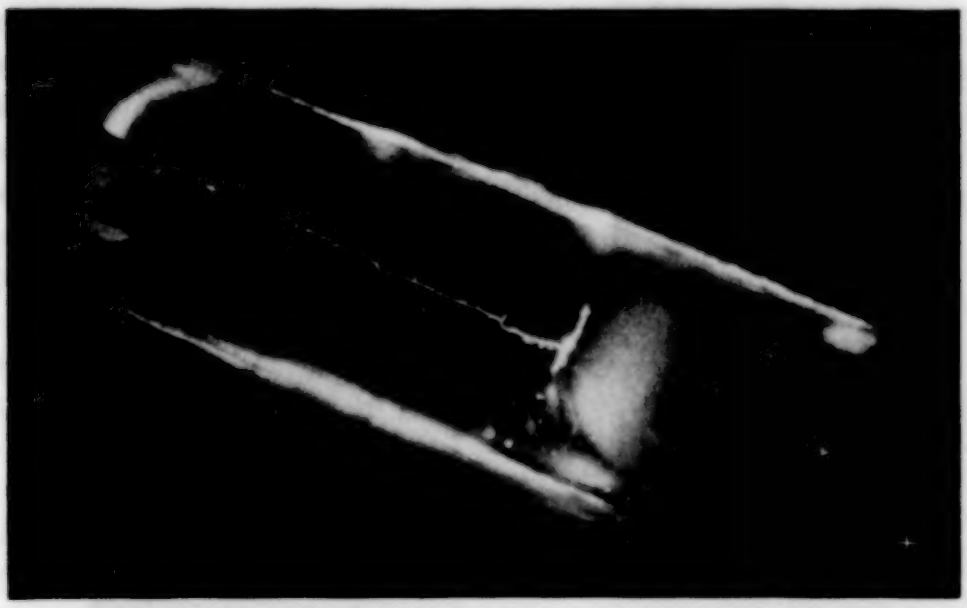


Fig. 8. Kathodendendriten im NaCl bei 500° C. Wachstumsrichtung die Würfelkanten.

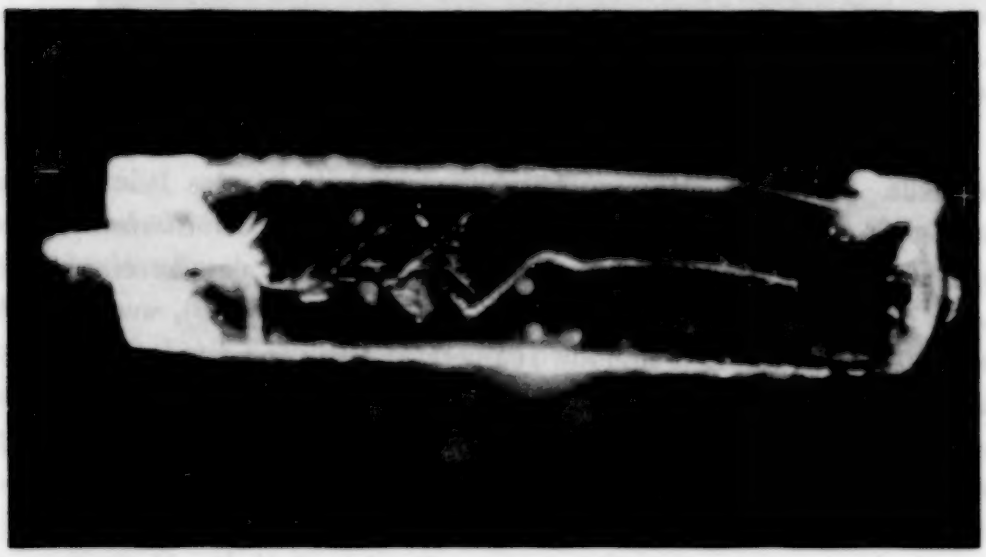


Fig. 9. Kathodendendriten im NaCl bei 600° C. Wachstumsrichtung die Flächendiagonalen.

absorption — daher größtenteils ungesehen — ein sehr merkwürdiger Prozeß: Bei einer Stromstärke von der Größenordnung Milliampere wachsen mit großer Geschwindigkeit feine Dendritäste von der Kathode auf die Anode zu. Durch Zusammenziehung des Feldes und Steigerung der Temperatur

schwillt die Stromstärke in immer schnellerem Tempo an und nur sofortiges Herabsetzen der Spannung kann den Kristall vor der Zerstörung retten.

Das Mikroskopbild zeigt, vor allem wenn der erkaltete Kristall durch die Verschiebung der F-Bandenabsorption durchsichtiger geworden ist, folgende Tatsachen: Wurde die Elektrolyse bei etwa 500° C vorgenommen, so wachsen aus der Kathode Dendrite empor *in Richtung der Würfelkante*, also parallel und senkrecht zum Felde. Im Beispiel Fig. 8 ist der Dendrit in dieser Weise vorgeschossen; die Kupferverfärbungskappe vor der Anode (s. 1.) hat ihn zum Stehen gebracht und eine senkrechte Verzweigung

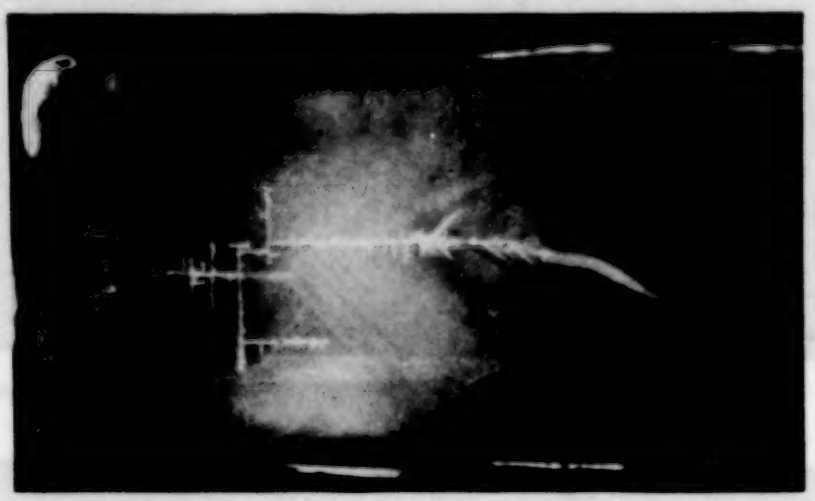


Fig. 10. Dendrit im NaCl mit Umschlag der Wachstumsrichtung von [100] in [110]. (Linear-Vergr. 10:1).

veranlaßt. Elektrolysierte man bei 600° C, so hat sich das Bild völlig gewandelt (Fig. 9). Die Äste brechen jetzt *in Richtung der Flächendiagonale* gegen die Anode vor. Einen *recht scharfen Umschlag von der einen in die andere Richtung an demselben Dendriten* erhält man (Fig. 10), wenn man bei etwa 560° C elektrolysiert und die Temperatursteigerung durch Stromwärme während des Dendritwachstums ausnutzt. Fig. 11 zeigt einen vergrößerten Teilausschnitt aus Fig. 10 mit der kritischen Gegend; die Umschlagtemperatur dürfte etwa bei 570° C liegen.

Dieser neuartige Richtungseffekt ist vielleicht folgendermaßen zu deuten: *Es gibt zwei Möglichkeiten für die elektrolytische Abscheidung der Kationen.* Die erste und bei tieferen Temperaturen gegebene ist, daß unter dem Zwang des elektrostatischen Feldes das Kation mit dem Anion seinen Platz wechselt und durch sein Bildkraftfeld aus der Kathode das neutralisierende Elektron herauszieht. Dieser Platzwechselvorgang vollzieht sich im Steinsalz offenbar in Richtung der Würfelkante und mit ihm die

Dendritbildung. Im Gegensatz zu dieser Entladung des Kations durch *Heranwandern an die Elektrode* kann bei höherer Temperatur und geeigneter Feldstärke eine Neutralisierung erfolgen durch *Herauswandern von Elektronen aus der Kathode* in das Kristallgitter. Für Elektronen ist im Steinsalz, wie der Verfasser früher nachgewiesen hat[1]), bei kleinen Feldstärken nur die Richtung der Flächendiagonalen gangbar, der Weg über die niedrigsten Potentialschwellen. Die Elektroneneinwanderung der Farbzentren erscheint makroskopisch ungerichtet, weil sie über eine Summe elementarer [110]-Strecken statistisch integriert. Steigt jedoch die Elektronenstromdichte an der Kathode so hoch an, daß mehrere Kationenplätze in enger Nachbarschaft hintereinander von überzähligen Elektronen besetzt sind, so hält die Gitternachbarschaft die Verzerrung nicht mehr aus. Sie bricht zusammen, die Kationen neutralisieren sich vollständig und bilden eine Verlängerung der Kathode in [110]-Richtung. Das Feld dieser Kathodenspitze sorgt für vorzugsweises Wachstum nach demselben Prozeß in der eingeschlagenen Richtung, solange die Hauptfeldrichtung nicht zu stark abweicht. So entstehen die Dendrite in Richtung der Flächendiagonale als makroskopischer Ausdruck der elementaren Wanderungsrichtung der Elektronen im Gitter.

Fig. 11. Teilausschnitt aus dem Präparat Fig. 10 mit Richtungsumschlag. (Linear-Vergr. 50 : 1).

Die Wachstumsmöglichkeit der [110]-Dendrite hängt danach von der Elektronenstromdichte ab und der Verweilzeit auf den einzelnen F-Bandenplätzen. Es ist so ohne weiteres klar, daß diese Dendritbildung im reinen NaCl nur bei Elektroneneinwanderung beobachtet wurde[2]). Ob für den Tieftemperatur-Dendrittyp in [100]-Richtung die Elektronen im Gitter von ursächlicher Bedeutung sind, scheint noch nicht sicher. Sind sie es,

---

[1]) A. v. Hippel, s. zusammenfassenden Bericht in: Ergebn. d. exakten Naturwissensch. **14**, 1935. — [2]) Durch AgCl-Zusatz läßt sich die sichtbare Elektroneneinwanderung im NaCl unterdrücken. Jedes in das Gitter eintretende Elektron wird sofort durch ein Ag-Ion festgelegt, und so sieht man im *klaren* Kristall rotbraune Dendritäste in [110]-Richtung vorschießen.

so hat man wohl an ihre hohe Beweglichkeit als Elektrolysepartner zu denken und die Umgestaltung der Raumladungsverhältnisse, die sie dadurch hervorrufen. Die Dendrite sind um so feiner gebaut, je weniger man der thermischen Diffusionswirkung Zeit gibt, die gerichtete Na-Ablagerung zu verwischen.

Vielfach setzt die Elektroneneinwanderung und Dendritbildung nach einer Verzögerungszeit ein. Es muß sich offenbar erst eine Na-Abscheidung an der Kathode bilden, welche die Eintrittsarbeit der Elektronen herabsetzt und als Spitze dient.

Vor einigen Jahren haben russische Forscher die Dendritbildung in Steinsalz untersucht[1]). Sie bemerkten nur ein Wachstum in Richtung der

Fig. 12. Elektrolysierte Einschlüsse im Steinsalz mit Haube in Anodenrichtung. (Linear-Vergr. 100 : 1).

Würfelkante bei tiefen Temperaturen. Weiter erwähnen sie unter anderem: Im elektrolysierten Kristall tritt eine weißliche Färbung auf; unter dem Mikroskop löst sie sich in verstreute, halbmondförmige Tüpfel auf, deren eingebogene Seite der Anode zugekehrt ist. Nach unseren Beobachtungen handelt es sich um folgendes:

Im Natursteinsalz sind vielfach kleine Flüssigkeitseinschlüsse vorhanden, normalerweise kaum sichtbar, bei der hohen Ofentemperatur aber erheblich vergrößert. In diesen Hohlräumen findet lokale Elektrolyse statt, das Chlor scheidet sich anodisch ab und bildet, in den Kristall eindringend, weißliche Hauben, die wie kleine Fallschirme aussehen (Fig. 12). Da sie

[1]) J. Kurtschatow, C. Sinelnikow, O. Trapesnikowa u. A. Walther, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 337, 1932.

in Feldrichtung stehen, gibt ihre Lage eine sehr anschauliche Aufzeichnung des Kraftlinienverlaufs. Bei Umpolen der Spannung bildet sich noch eine Gegenkappe.

*4. Dendritbildung und Durchschlag.* Die Dendritbildung endet im Durchschlag. Schon in Fig. 9 und 10 sieht man von der Anode her eine

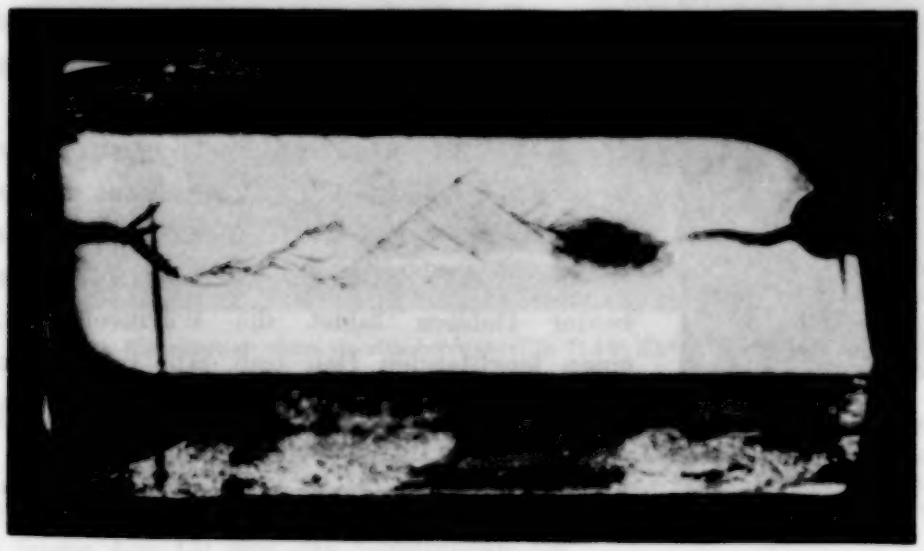


Fig. 13. [110]-Dendritensystem, zusammentreffend mit Durchschlagsbahn von der Anode.

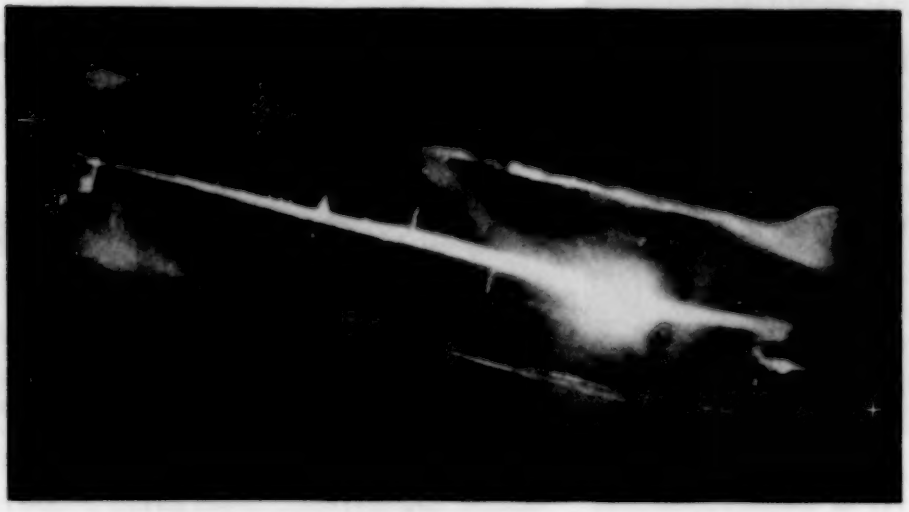


Fig. 14. [100]-Dendrit mit Funkeneinschlag von Anode.

Funkenbahn in den Dendriten einschlagen. Fig. 13 und 11 zeigen zwei deutliche Beispiele:

In Fig. 13 ist der Kristall schräg zum Beobachter geneigt, um einen besseren Einblick in das Innere zu ermöglichen. Aus der Kathode sind

in drei Flächendiagonalrichtungen dicke Dendritspitzen hervorgewachsen. Von der einen ist mit großer Schnelligkeit ein Dendritbaum in [110]-Richtung aufgeschossen und hat zuletzt mit einem Ast die Kristalloberfläche erreicht. In diesem Augenblick ist aus der Anode eine Funkenbahn ebenfalls in [110]-Richtung hervorgebrochen, in der Nachbarschaft durch die Oberfläche gestoßen und hat durch einen Oberflächenfunken die Verbindung hergestellt. Die Umgebung der Zusammenstoßstelle erscheint als verbrannter Fleck.

Kathode ← → Anode

Fig. 15. Funkenkopf mit gegen die Kathodenrichtung vorstoßenden [110]-Vorläuferbahnen.

In Fig. 14 sieht man die Katastrophe noch besser. Bei tieferer Temperatur ist aus der Anode die Durchschlagsbahn in einen [100]-Dendriten gefahren, der jäh aufleuchtet. Am Treffpunkt beider Bahnen bildet die Wärmeentwicklung einen leuchtenden Ball und läßt im Druckstoß die Kristallnachbarschaft in ihren (110)-Ebenen gleiten. Die Gleitungen werden durch das Fehlen der F-Bandenabsorption (vgl. Fig. 4) hell sichtbar.

Die Aufnahmen lassen noch nicht ohne weiteres erkennen, daß die Hauptfunkenbahn von der Anode her in Richtung der Flächendiagonale

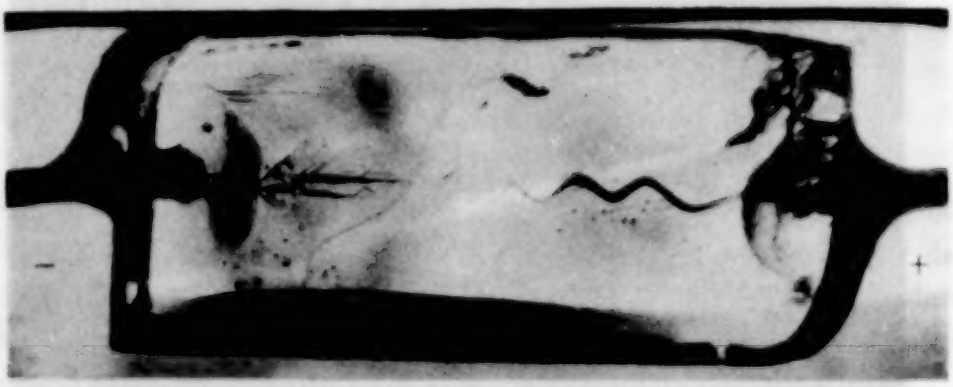



Fig. 16. Anodenfunke als Sinuswelle und [110]-Kathodendendrit. Verbindendes Bahnstück spurlos eingeschmolzen.

einsetzt. In Fig. 9 sieht man allerdings schon deutlich Nebenäste ausgebildet mit zur Kathode gerichteten [110]-Gabeln. Ganz klar wird die Situation in Fig. 15, die einen mitten in der Entwicklung angehaltenen Funkenkopf zeigt; das Kristallstück ist nachträglich gespalten worden. Wie in diesem Falle sieht man sich den Durchschlag direkt im Präparat

entwickeln: Aus der Anode brechen feine, geradlinige Äste in [110]-Richtung hervor, vielfach abknickend. Eine der Bahnen beginnt mehr und mehr

Fig. 17a. Entwicklung eines Oberflächenfunken in [110]-Richtung aus Anode.

den Strom zu führen und wird Hauptfunkenbahn, ihre Ecken rund schmelzend. Die meisten anderen Äste verschwinden spurlos, der Kristall heilt hier aus. Am Funkenkopf aber wiederholt sich die Verzweigung der Vorläufer (siehe Fig. 15) und das Vorschieben der Hauptbahn bis zum Einschlag in den Dendriten.

Die Einschlagstelle wird häufig so hoch erhitzt, daß der Kristall wieder völlig klar zuschmilzt; In Fig. 16 sieht man den Anodenfunken wie eine mathematische Sinuswelle seinen Vorläufern in der Flächendiagonale folgen. Von der Kathodenseite aus hat der Dendrit die vorher durch Umpolen hergestellte Kupferfarbkappe (siehe 1) durchwachsen und zeigt an seinen Enden noch Einschlagsspuren des Funken. Das verbindende Bahnstück ist spurlos wieder verschwunden.

Fig. 17b. Entwicklung von Oberflächendendriten in [110]-Richtung aus Kathode.

Die Bilder beweisen, daß der Kristall auch noch bei 600° C durch einen „elektrischen Durchschlag" zerstört wird nach genau denselben Gesetzen, die der Verfasser früher bei Zimmertemperatur fand[1]): Im Gitter überzählig eingewanderte Elektronen werden bei einer kritischen Feldstärke auf die Anode zu beschleunigt und bilden durch Stoßionisation progressiv

[1]) Vgl. A. v. Hippel, l. c.

ansteigende Elektronenlawinen. Nur die [110]-Richtungen sind zuerst für diesen Prozeß gangbar. In ihnen bleiben nach Ablauf der Elektronen zur Anode die positiven Ionen als Raumladung zurück und wirken als Nebenelektroden. In diese münden neue Elektronenlawinen ein und tragen so den *sichtbaren* Durchschlagsprozeß, wie oben beschrieben, *gegen die Kathode* vor.

Den Volumenvorgängen entsprechen, wie schon bei Zimmertemperatur[1]), die *Oberflächenerscheinungen*. Fig. 17a zeigt einen Oberflächenfunken, der in [110]-Richtung aus der Anode hervorbrach, mit einem 90°-Knick noch einmal dieselbe Elementarrichtung einschlug und dann an einer Unebenheit

Fig. 18. Funkenbahn im KJ mit ganz kurzen [110]-Vorläufern. (Linear-Vergr. 7 : 1).

der Spaltfläche zur Kathode gelenkt wurde. Fig. 17b zeigt Dendritenbildung auf einer Würfelfläche bei hoher Temperatur; die ausgezeichnete Wachstumsrichtung ist die Flächendiagonale.

*Kontrollversuche in der Reihe* KCl, KBr, KJ zeigen erwartungsgemäß[1]), daß der elektrische Durchschlag mit sinkender Festigkeit immer leichter einsetzt und die Ausbildung von Dendriten steigend erschwert. Die Betonung der Flächendiagonalen geht zurück, die Bahnstücke schräg zum Felde verkürzen sich. Beim KJ sind nur noch ganz kurze Seitenverästelungen sichtbar, die der endgültige Funkenkanal praktisch geradlinig ausgleicht (Fig. 18). Auch das Wachstum scharfer Dendrite wird durch dies Verwischen der Gittervorzugsrichtungen und Abflachen der Potentialmulden ungünstig beeinflußt, die Gegenwirkung der Diffusion steigt. Die vorläufigen Versuche des Verfassers haben daher vorerst in diesen Salzen keinen schnell wachsenden Dendrittyp finden lassen. Warum z. B. im KCl bei tiefer Temperatur grobe Kathodendendrite langsam in [111]-Richtung wachsen, muß noch näher geklärt werden.

Im NaF entstehen, wie zu erwarten, ganz scharfe, lange Durchschlagsbahnen in [110]-Richtung. Fig. 7 läßt den Beginn einer solchen an einem Anodendendriten erkennen.

---

[1]) A. v. Hippel, l. c.

Die Durchschlagsbilder, vor allem Fig. 14, lassen als Nebenresultat noch eine Erscheinung verstehen, die Holzer bei der Funkenbildung in Gasen bemerkt hat[1]). Bei der Aufnahme langer Funken zwischen Plattenelektroden trat gelegentlich in der Entladungsbahn eine Knotenbildung auf (Fig. 19). Diese *Funkenknoten* dürften wie in Fig. 14 den Zusammenstoß eines kathodischen und anodischen Entladungsteils anzeigen, bei dem durch konzentrierte Wärmeentwicklung und Stoßionisation die Funkenbahn lokal aufgebläht wird.

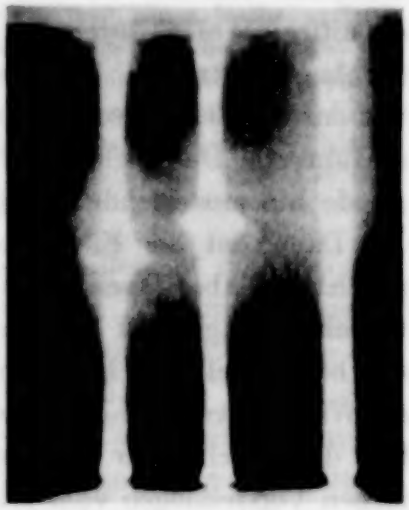


Fig. 19. Funkenknoten bei Funken in Gasen (nach Holzer).

*5. Direkter Beweis für die Elektronennatur des „elektrischen" Durchschlages.* Mit einem großen Tatsachenmaterial hat der Verfasser früher den indirekten Beweis geführt, daß der elektrische Durchschlag im festen Körper nicht ein *Ionen*phänomen, sondern eine *Elektronenstoß*erscheinung ist[2]). Die Beobachtungen unter 1. und 4. bieten jetzt die Möglichkeit, ein direktes experimentum crucis anzustellen:

Wie im ersten Abschnitt gezeigt, wird die unsichtbare Kupfereinwanderung aus der Anode in einen Steinsalzkristall durch Elektronen momentan optisch sichtbar gemacht und fixiert. Läßt man also Kupferionen eindringen und dann einen elektrischen Durchschlag durch die Mischkristallzone ohne

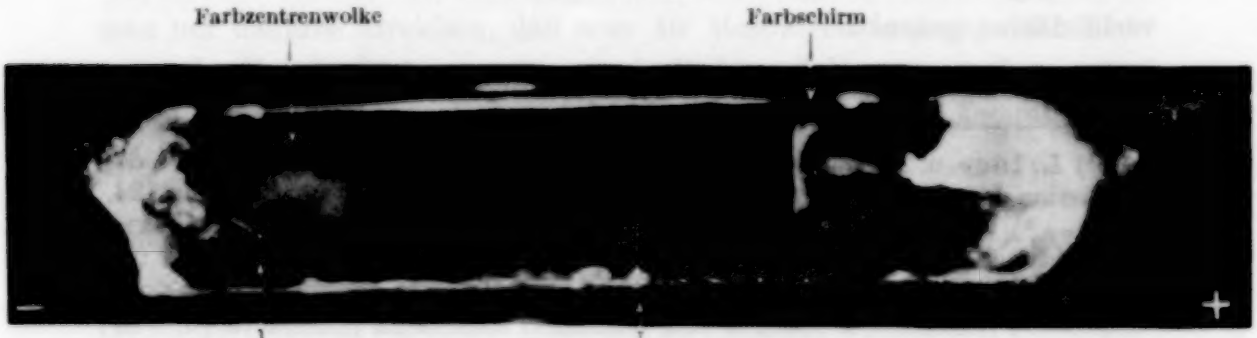



Fig. 20. Das experimentum crucis zum Beweis der Elektronennatur des elektrischen Durchschlags.

thermische Zerstörung hindurchschlagen, bevor *einwandernde* Elektronen das Gebiet erreichen konnten, so beweist eine auftretende Kupferfärbung den Elektronenstrom im Durchschlagskanal.

[1]) W. Holzer, ZS. f. Phys. **77**, 676, 1932. — [2]) A. v. Hippel, l. c.

Bei kleiner Spannung wurde also in ein Stück NaCl bei etwa 550° C Kupfer anodisch einwandern lassen, dann mit hohem Vorschaltwiderstand die Spannung momentan zum Durchschlag gesteigert und abgeschaltet. Fig. 20 zeigt das eindeutige Versuchsergebnis: Von der Anode zur Kathode zieht die Durchschlagsbahn, zuerst in drei scharfen [110]-Strecken, dann ein Stück als Oberflächenfunke, zuletzt wieder unter 45° zur Kathode eindringend. Aus der Kathode beginnt gerade die Elektroneneinwanderung als diffuse Wolke, durch den klaren Hauptteil des Kristalls noch weit von der Anode getrennt. Vor der Anode jedoch ist schon ein roter Farbschirm voll entwickelt, ebenso ein Kupferstiel zur Anode hin; zwei auf den Schirm zu führende Durchschlagsbahnen enden blind, durch die exponentiell zur Anode hin ansteigende Elektronenstromstärke eingeschmolzen.

Damit ist die Elektronennatur des Durchschlages direkt bewiesen, gleichzeitig aber auch noch einmal die neuerdings von den russischen Forschern Inge und Walther vertretene Auffassung[1]) widerlegt, daß es sich bei dem elektrischen Durchschlag um ein Schmelzen des Kristalls durch die Wärmeentwicklung der einwandernden Elektronen handele[2]). Die Sachlage dreht sich sogar völlig um: Man wird auch die bisher geltenden einfachen Vorstellungen vom Wärmedurchschlag als elektrolytischen Schmelzvorgang, die auf der Theorie von Wagner und den Experimenten der russischen Forscher beruhen[3]), weitgehend revidieren müssen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Helmholtz-Gesellschaft hatten dem Verfasser einige Leihapparate weiter belassen. Für die Förderung, welche diese Arbeit hierdurch erfuhr, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

*Kopenhagen*, Inst. f. theoret. Physik d. Universität, 13. November 1935.

---

[1]) L. Inge u. A. Walther, C. R. URSS. **2**, 68, 1934. — [2]) S. auch die Diskussion bei A. v. Hippel, Ergebn. d. exakt. Naturwissenschaften **14**, 124, 1935. — [3]) Vgl. N. Semenoff u. A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre. Berlin, Julius Springer, 1928.

# Eine empfindliche Zählrohranordnung.

Von **E. Buch Andersen** in Aarhus (Dänemark).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1935.)

**Das Zählrohr, mit welchem man Messungen ganz schwacher Radioaktivitäten vorzunehmen beabsichtigt, wird auf geeignete Weise mit einer Reihe anderer Zählrohre umgeben. Man verwendet einen Verstärker, der nur die Impulse des ersten Zählrohres zählt, soweit sie nicht mit Stößen in einem der umgebenden Zählrohre koinzidieren. Durch Verwendung von Bleipanzern und dieser Kompensation für Koinzidenzen kann der natürliche Effekt, der mit einem Zählrohr gemessen wird, auf etwa ein Fünftel des Wertes, den man ohne Schutz erhält, herabgesetzt werden.**

Zum Nachweis extrem schwacher Radioaktivitäten ist das Geiger-Müllersche Zählrohr ein einfaches und geeignetes Instrument, dessen wirksame Oberfläche im Prinzip beliebig groß gemacht werden kann. In der Praxis ist jedoch einer Erhöhung der Empfindlichkeit mittels Vergrößerung der Dimensionen des Zählrohres bald eine Grenze gesetzt, indem der „natürliche Effekt", der von radioaktiven Verunreinigungen im Material des Zählrohres und in den Umgebungen sowie von Primär- und Sekundäreffekten der kosmischen Strahlung herrührt, im gleichen Verhältnis wie die wirksame Oberfläche wächst. Der statistische Fehler des natürlichen Effektes setzt der bei einem Geiger-Müllerschen Zählrohr erreichbaren Empfindlichkeit eine Grenze.

Eine wirksame Abschirmung der durchdringenden Strahlung kann man nur dadurch erreichen, daß man die Messungen in genügender Tiefe unter der Erdoberfläche vornimmt, wie Pahl und Hosemann[1]) es getan haben. Dies Verfahren ist aber nicht besonders bequem und kommt jedenfalls nur an einzelnen Stellen der Erde in Betracht.

Der natürliche Effekt läßt sich indessen auch auf andere Weise herabdrücken. Die radioaktive Strahlung aus der Umgebung kann durch passende Bleischirme ferngehalten werden. Macht man die Schirme genügend dick (10 cm), so werden außerdem praktisch alle weichen kosmischen Sekundärstrahlen aus der Luft und der Umgebung absorbiert, so daß innerhalb des Panzers nur durchdringende Primärstrahlung, gesättigt mit Sekundärstrahlen des Bleies, zu finden ist. Diese letzteren Strahlen sind bekanntlich von diffusem Charakter und können Koinzidenzen in zwei oder mehreren Zählrohren geben. Weiter kann nun die Wirkung der koinzidenzprodu-

[1]) M. Pahl u. R. Hosemann, Naturwissensch. **23**, 318, 1935.

zierenden Strahlung dadurch vermindert werden, daß das für die Messungen benutzte Zählrohr auf geeignete Weise mit einer Reihe anderer Schutz-Zählrohre umgeben wird, und Stöße des ersten, die mit Stößen der letzten koinzidieren (und also wahrscheinlich von äußeren Einwirkungen herrühren), nicht gezählt werden.

Dies läßt sich ohne weiteres dadurch erreichen, daß die Stöße des ersten Zählrohres und die Koinzidenzen während einer Messung gleichzeitig aber getrennt gezählt und nachher subtrahiert werden. Einfacher ist es jedoch einen Verstärker zu benutzen, der automatisch die Koinzidenzen ausschaltet Ein Verstärker mit solchen Eigenschaften kann zweifellos in vielen verschiedenen Weisen konstruiert werden. Mit Rücksicht auf bequeme praktische Anwendbarkeit muß man aber verlangen, daß er nicht zu kritisch in der Einstellung und nicht zu empfindlich für kleine Änderungen in der Spannung der verwendeten Batterien ist.

Im hiesigen Institut sind Versuche angestellt worden mit sechs Verstärkern, die nach verschiedenen Prinzipien gebaut waren. Es wurde versucht, das Schirmgitter eines Doppelgitterrohres als Sperranordnung zu verwenden, es wurde ferner probiert, die Spannungsstöße der Schutzzähler zu den Stößen des eigentlichen Zählrohres mit entgegengesetzter Phase zu addieren, und endlich wurde, was im folgenden näher beschrieben werden soll, ein gewöhnliches Ventilrohr als Sperrorgan benutzt.

Bei der Ausprobierung dieser Verstärker wurde anfangs entweder ein einzelnes Zählrohr benutzt, dessen Stöße dann an die beiden Eintrittsklemmen des Verstärkers verzweigt wurden (künstliche Koinzidenzen), oder nur zwei Zählrohre, von denen das eine dann als „Zähler", das andere als Schutz (Kompensator) diente. Die Zuverlässigkeit der Verstärker wurde in folgender Weise untersucht. Ohne Kompensation sollten alle (auch durch $\gamma$-Strahlung ausgelöste, sehr schnell nacheinander folgende) Stöße quantitativ gezählt werden, soweit es das Auflösungsvermögen des Zählwerks erlaubte; dies wurde mittels eines Drahtelektrometers kontrolliert. Künstliche Koinzidenzen von einem Zählrohr mußten quantitativ ausgeschaltet werden. Ferner wurden die Koinzidenzen zwischen Zähler und Schutzrohr mit einer Rossischen Anordnung gezählt und mit der Differenz der Stoßzahlen des Zählers ohne und mit Kompensation verglichen. Bei gleichem Auflösungsvermögen der beiden Verstärkeranordnungen sollten diese Zahlen übereinstimmen. Endlich wurden oszillographisch auf dem gleichen Streifen die Stöße der beiden Zählrohre sowie die Bewegungen des mechanischen Zählwerkes getrennt registriert. Das letztere Verfahren ermöglichte eine Kontrolle darüber, daß nicht nur die richtige Anzahl Stöße kompensiert

wurde, sondern daß auch die individuell richtigen (d. h. mit Stößen im Schutzrohr koinzidierenden) Stöße des Zählers ausgeschaltet wurden.

Während alle konstruierten Verstärkeranordnungen ohne Schwierigkeit so eingestellt werden konnten, daß künstliche Koinzidenzen mit Sicherheit gesperrt wurden, erwies sich die Einstellung oft als überaus kritisch, wenn es sich um Koinzidenzen zwischen Stößen aus zwei verschiedenen Zählrohren handelte. Besonders schien dies der Fall zu sein, wenn die Zählrohre nicht den gleichen Durchmesser hatten. Der Unterschied in der Reaktion der Verstärker gegenüber künstlichen und „natürlichen" Koinzidenzen hängt zweifellos damit zusammen, daß die Spannungsstöße aus einem Zählrohr nicht alle gleich groß und auch nicht von gleicher Dauer sind[1]). Versuche, die Größe der Spannungsstöße durch Verstärkung vor der Kompensationsanordnung zu egalisieren, führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Man muß daher vermuten, daß die Hauptursache in der ungleichen Dauer der Spannungsstöße liegt, welche es mit sich bringen kann, daß die Forderung der Gleichzeitigkeit nicht in genügendem Grade erfüllt ist, wenn es sich um Kompensation handelt. Bei allen späteren Versuchen wurden ausschließlich Zählrohre gleichen Durchmessers verwendet.

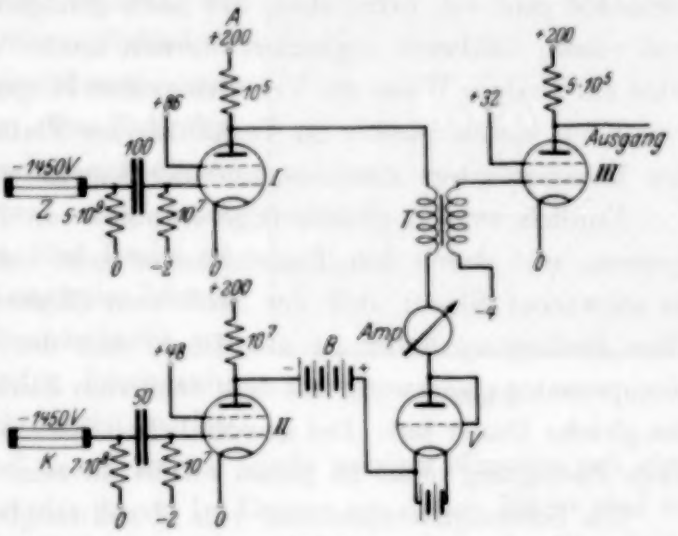



Fig. 1.

Die endgültige Verstärkeranordnung, die sich als ganz zuverlässig erwies, ist schematisch in Fig. 1 abgebildet. Das Zählrohr $Z$ ist der eigentliche Zähler, $K$ ist der Kompensator. Beide werden auf die gewöhnliche Weise durch Hochohmwiderstände abgeleitet. $K$ repräsentiert ein System parallel verbundener Zählrohre (vergleiche unten), die zusammen viel mehr Stöße geben als $Z$. Der Ableitwiderstand für $K$ ist etwas kleiner gewählt als für $Z$, damit die $K$-Zähler nicht „erstickt" werden. Die Verstärkerröhren I, II und III sind Doppelgitterröhren desselben Typus wie Philips A 442, $V$ ist ein Ventilrohr und $T$ ein Transformator mit dem Umsatz-

[1]) S. Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934; **92**, 705, 1934.

verhältnis 1 : 3. Die Batterie $B$ macht die Kathode des Ventilrohres etwas positiv im Verhältnis zur Platte, wenn der Verstärker in Ruhe ist.

Die Wirkungsweise des Verstärkers ist im übrigen folgende. Der Strom, der von dem Punkt $A$ ausgeht, verzweigt sich und fließt teils durch die Röhre I und teils durch den Transformator, die Ventilröhre und Röhre II. Wenn der Verstärker ruht, ist indessen die Ventilröhre gesperrt und die Primärwicklung des Transformators stromlos. Ein Spannungsstoß von $Z$ allein teilt dem Steuergitter in der Röhre I eine größere negative Spannung mit und sperrt den Stromdurchgang durch I. Dadurch wird die Platte des Ventilrohres positiv im Verhältnis zur Kathode, und durch den Transformator geht ein Stromstoß, der nach genügender weiterer Verstärkung von einem Zählwerk registriert werden kann. Ein Impuls von $K$ allein wird auf analoge Weise die Verstärkerröhre II sperren; da aber die Kathode von $V$ im voraus positiv im Verhältnis zur Platte ist, bleibt die Wicklung des Transformators stromlos, und der Impuls wird nicht registriert.

Endlich werden gleichzeitige Impulse von $Z$ und $K$ sowohl I wie II sperren, und durch den Transformator geht kein oder höchstens nur ein so schwacher Strom, daß der Stoß vom Zählwerk nicht registriert wird. Eine Bedingung dafür ist allerdings, daß der Spannungsstoß von dem Kompensator gleichzeitig mit dem Stoß vom Zähler anfängt und mindestens die gleiche Dauer hat. Bei gewöhnlichen Koinzidenzanordnungen braucht diese Bedingung nicht so genau erfüllt zu sein.

Die Schirmgitterspannung von II soll möglichst hoch sein, doch aber nur so groß, daß künstliche Koinzidenzen mit Sicherheit ausgeschaltet werden. Die Spannung der Batterie $B$ wird 3 bis ,5 Volt über dem Wert gehalten, der eben einen Stromdurchgang durch die Ventilröhre erlaubt. Die in der Figur angegebenen Elektrodenspannungen beziehen sich übrigens auf die zufällig im Institut vorhandenen Röhren, welche hier Verwendung fanden, und dienen nur zur Orientierung. Als Ventilröhre wurde bisher eine Philips B 406 mit Gitter und Anode verbunden benutzt. Dies erfordert jedoch eine besondere Glühstrombatterie für $V$. Besser ist es eine Ventilröhre mit indirekter Heizung der Kathode anzuwenden.

Dieser Kompensationsverstärker hat schon eine Zeitlang einwandfrei gearbeitet und ist für einige Messungen verwendet worden. Das Auflösungsvermögen ist von gleicher Größenordnung wie bei Rossis Koinzidenzschaltung (d. h. einige Tausendstel Sekunden), indem nämlich bei allen Kontrollmessungen die Summe der Koinzidenzen (gemessen mit einer Rossischen Anordnung) und die Anzahl Stöße mit Kompensation innerhalb des statistischen Fehlers gleich der Anzahl Stöße ohne Kompensation

gefunden wurden. Nur in Ausnahmefällen wurden Mißstände wegen ungenügender Übereinstimmung der Stoßdauer bemerkt. Dagegen konnte die oszillographische Untersuchung wegen der starken Kopplung zwischen I und II nicht restlos durchgeführt werden; es wurde nur festgestellt, daß keine registrierten Stöße mit Stößen von $K$ koinzidierten.

Die vorläufige Prüfung des Verstärkers wurde, wie erwähnt, mit einer oder nur zwei Zählröhren ausgeführt. Die Zähleranordnung, welche für eigentliche Messungen verwendet wird, umfaßt neun Zählrohre, deren Anordnung in Fig. 2 gezeigt ist. Die Zählrohre sind allseitig mit 10 cm Blei (schraffiert) umgeben. Der Zähler $Z$ ist innerhalb eines etwas größeren Zylinders angebracht, welcher geschlossen und ausgepumpt werden kann. Das Rohr des Zählers besteht aus Messing mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Wandstärke von $^3/_4$ mm; der Draht ist aus 0,25 mm Eisen mit 6 cm freier Länge. Dieser ganze Zähler läßt sich leicht aus dem umgebenden Zylinder herausnehmen, und die Konstruktion ist so beschaffen (vgl. unten), daß das Rohr im Laufe weniger Minuten mit einem anderen ausgewechselt werden kann. Im Raume um diesen Zähler sind acht andere Röhrenzähler (1 bis 8) gleichen Querschnittes und gleicher Wandstärke angebracht, aber mit 21 cm freier Drahtlänge. Diese acht Zähler, die zur Kompensation dienen, sind mit atmosphärischer Luft gefüllt, auf den gleichen Druck (60 mm Hg) ausgepumpt und abgeschmolzen. Sie arbeiten alle mit derselben Spannung. Um unerwünschte, falsche Koinzidenzen zu vermeiden, werden die Zählerdrähte durch Mikrophonkabel mit geerdeter Kappe zum Verstärker abgeleitet.

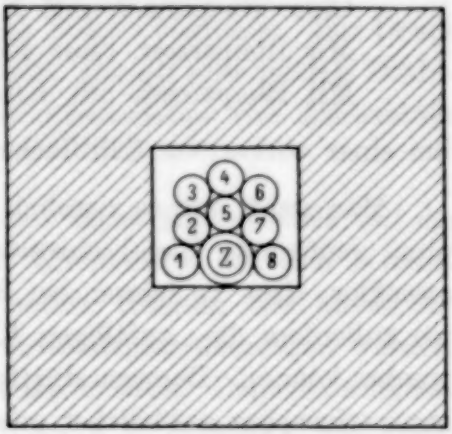


Fig. 2.

Die Schutzzählrohre sind so angebracht, daß, soweit möglich, keine durchdringende Partikel den Zähler $Z$ erreichen kann, ohne einen oder mehrere der umgebenden Zähler zu passieren. Da der Hauptteil der kosmischen Strahlung von einem Bereich der Himmelskugel innerhalb $30^0$ Zenithdistanz kommt, und da außerdem die Effektivität der Röhrenzähler immer kleiner als 1 ist, wurde $Z$ in dieser Richtung von einer doppelten Schicht Kompensationszähler geschützt. Diese beinahe vollständige Ausfüllung des freien Raumes innerhalb des Panzers mit Röhrenzählern hat weiter den Vorteil, daß sich die in der Bleimasse ausgelösten $\gamma$-Strahlen, die oft

wie ein Schwarm von $\gamma$-Quanten auf einmal (photon spray) ausgesandt werden, mit größerer Wahrscheinlichkeit kompensieren. Tatsächlich war die Anzahl Koinzidenzen zwischen Zähler und Schutzrohren größer, wenn sie innerhalb des Panzers angebracht waren, als wenn sie sich in freier Luft im Laboratorium befanden.

Für den natürlichen Effekt der beschriebenen Anordnung wurden unter den gewählten Arbeitsbedingungen folgende Werte gefunden:

| | |
|---|---|
| Ohne Bleipanzer, ohne Kompensation . . . | 30 Stöße/Min. |
| Ohne Bleipanzer, mit Kompensation . . . . | 26 „ |
| Mit Bleipanzer, ohne Kompensation . . . . | 11 „ |
| Mit Bleipanzer, mit Kompensation. . . . . | 5,5 „ |

bei einer wirksamen Zählfläche von etwa 45 cm$^2$.

Man sieht, daß es ziemlich zwecklos ist, den Kompensationsverstärker ohne genügende Bleiabschirmung zu verwenden. Weiter ist es natürlich zwecklos, dies Verfahren bei Messungen hoher Stoßzahlen zu benutzen, wo außerdem die „zufälligen Kompensationen" nicht mehr vernachlässigt werden können. Dagegen dürfte die beschriebene Apparatur die Messungen ganz schwacher natürlicher oder künstlicher Radioaktivitäten erleichtern, und Arbeiten in dieser Richtung sind schon vor einiger Zeit in Angriff genommen. Dabei sind einige praktische Erfahrungen gemacht, über die hier kurz berichtet werden soll.

Zuerst einige Bemerkungen über die Konstruktion des Zählers (Fig. 3). Das Rohr $R$ (gewöhnlich aus Messing) wird von dem Arm $A_1 A_2$ getragen,

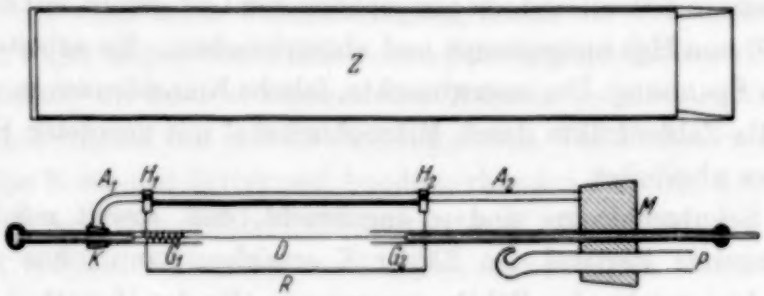



Fig. 3.

der wiederum im konischen Metallstück $M$ befestigt ist. $R$ wird von den beiden Haltern $H_1$ und $H_2$ festgehalten; $H_1$ ist längs $A_1 A_2$ verschiebbar, so daß $R$ aus der Befestigung frei gemacht werden kann. Der Draht $D$ ist federnd ausgespannt und mit Ausnahme des mittleren Teiles (6 cm) durch Glasröhre $G_1 G_2$ abgeschirmt. Links wird das Glasrohr $G_1$ von dem kleinen

Metallkonus $K$ getragen, der wiederum in einer Gabelung des Armes $A_1$ ruht. Wenn $K$ aus seinem Sitz gehoben wird, ist $G_1$ und das linke Ende des Drahtes frei, und das Rohr kann ausgewechselt werden. Der ganze Zähler kann mittels $M$ luftdicht im Zylinder $Z$ angebracht werden, und der Druck wird durch Auspumpen durch $P$ auf den gewünschten Wert eingestellt.

Um einwandfreies Zählen zu erhalten, hat es sich als notwendig herausgestellt, nach jeder Auswechslung sowohl das Innere des Rohres $R$ wie den Draht mit einer Alkoholflamme zu bestreichen (Entfernung von Staub). Die Zählung darf aber erst nach Erkalten des Rohres beginnen. Der Druck im Zähler wird grob mit Manometer eingestellt, danach aber mittels Drahtelektrometer so einreguliert, daß die Maximalausschläge der Zählerstöße immer denselben Wert aufweisen.

Der zu untersuchende Stoff wird mittels eines Klebemittels auf der Innenseite des Rohres $R$ angebracht. Als Klebemittel hat sich Natronwasserglaslösung ausgezeichnet bewährt; selbst Röhren, die innen mit einer dicken, ganz unebenen Schicht Natronwasserglas überzogen wurden, gaben denselben natürlichen Effekt wie blanke Röhren. Dagegen scheinen Klebemittel mit isolierenden Eigenschaften, wie z. B. Schellack, das Funktionieren des Zählers gänzlich zu stören. Die Röhren werden zuerst mit Salpetersäure oberflächlich abgeätzt, getrocknet und wieder leicht mit Maschinenöl eingefettet; danach werden sie auf der Innenseite mit Natronwasserglaslösung angestrichen, getrocknet, nochmals mit Wasserglaslösung angestrichen und wieder getrocknet. Nach dieser Behandlung sind sie innen mit einer blanken, glatten Schicht von Natriumsilikat überzogen, und in diesem Zustande werden sie vorrätig gehalten. Vor Anbringung des zu untersuchenden Stoffes wird der natürliche Effekt des Rohres gemessen. Einzelne Röhren müssen dann wegen zufälliger radioaktiver Verunreinigungen ausgeschieden werden. Brauchbare Röhren werden auf dem mittleren Teil der Innenfläche nochmals mit Wasserglaslösung leicht angefeuchtet und der fein pulverisierte Stoff mehrmals durch das Rohr geschüttelt, wobei ein Teil festgehalten wird. Nach Trocknung im Wärmeschrank ist das Rohr für Messungen bereit.

Es scheint eigentümlich, daß es notwendig ist, die Röhren nach der Abätzung wieder mit Öl einzufetten. Vorversuche haben aber gezeigt, daß Natronwasserglas unmittelbar auf der reinen Metalloberfläche angebracht, sehr oft einen großen natürlichen Effekt veranlaßt. Ob dieser durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche oder durch Änderung

der Entladungsverhältnisse im Zähler (so daß die Kompensation unvollständig wird) verursacht ist, muß vorläufig dahingestellt werden[1]).

In dieser Weise untersucht, zeigen zahlreiche gewöhnliche Stoffe eine mitunter recht starke Aktivität, die jedoch fast immer von kleinen Verunreinigungen bekannter radioaktiver Stoffe herrührt. Solche Verunreinigungen lassen sich durch die von Meyer und Paneth[2]) angegebene Methode größtenteils entfernen. Als Beispiele von ausgeführten Messungen seien hier nur erwähnt, daß 19 mg radioaktiv gereinigtes Samariumoxyd eine Erhöhung der Stoßzahl um 30,9 in der Minute über den natürlichen Effekt (5,5 in der Minute) ergab. Eigene Neodympräparate zeigten eine beträchtliche Radioaktivität; eine von Prof. v. Hevesy freundlichst übersandte Probe besonders reinen Neodymoxyds erwies sich als inaktiv innerhalb der Grenzen des statistischen Fehlers[3]). Bei einer vorläufigen Untersuchung über induzierte Radioaktivität sind einige neue Aktivitäten gefunden, über welche an anderer Stelle berichtet werden soll.

Schließlich sei der Direktion des Tuborgfonds der Dank ausgesprochen für die Bewilligung verschiedener Apparate, die bei dieser Arbeit verwendet wurden; Herrn cand. mag. A. Juhl Petersen sei für ausgezeichnete und interessierte Hilfe bei der Ausführung der Arbeit gedankt.

*Aarhus* (Dänemark), Physikal. Institut der Universität, Nov. 1935.

---

[1]) Vgl. die Beobachtungen von A. Trost, ZS. f. techn. Phys. **16**, 407, 1935, über die Wirkungen organischer Dämpfe. — [2]) St. Meyer u. F. Paneth, Wien. Ber. **121** [2a], 1403, 1912. — [3]) Vgl. G. v. Hevesy u. M. Pahl, ZS. f. phys. Chem. (A) **169**, 147, 1934.

# Einfluß von Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben.

Von **Gerhard Schumann** in Halle (Saale).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1935.)

Es wird gezeigt: 1. daß die mittlere Streuung der Zerreißwerte von Glasstäben durch die Querschnittsform beeinflußt wird, 2. daß der mechanische Oberflächenzustand die „Materialkurve" ungeändert läßt, 3. daß eine Herabsetzung der Oberflächenenergie durch adsorbierte Flüssigkeit größere „Spiegel"flächen und kleinere Zerreißfestigkeiten ergibt.

*§ 1. Aufgabe und Versuchsausführung.* Die Bestimmung der Zerreißfestigkeit rundgezogener feuerpolierter[1]) und kantiggeschliffener mechanisch-polierter Glasstäbe[2]) hat gezeigt, daß die „Materialkurve", d. h. der Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit und „relativer Spiegelgröße", in beiden Fällen einen verschiedenen Verlauf besitzt[3]). Als Ursachen kommen Einflüsse der *Querschnittsform* und der *Oberflächenbeschaffenheit* in Betracht. Die nachfolgenden Versuche erbringen Beiträge zur Bestimmung der Einzelwirkungen dieser Faktoren.

Die Versuche wurden von vornherein auf Raumtemperatur und *eine* bestimmte, sorgfältig konstant gehaltene Belastungsgeschwindigkeit (140 g/mm² sec ± 4%) beschränkt. Ihre Ausführung erfolgte wie in früheren Arbeiten; wie bei den übrigen Raumtemperatur-Versuchen wurden die Glasstäbe in den Fassungen der Zerreißapparaturen mittels Siegellack eingekittet.

*§ 2. Einfluß der Querschnittsform.* Zur Klärung des Einflusses der Querschnittsform wurden Zerreißversuche mit gezogenen feuerpolierten Stäbchen des Schott-Glases 21282 angestellt, die teils rund, teils vierkantig (mit etwas abgerundeten Kanten) und spannungshaltig waren. Entspannte feuerpolierte Rundstäbe dieses Glases wurden bereits von Müller untersucht, spannungsfreie kantiggeschliffene Stäbe von Wirtz[4]); für die freundliche Überlassung des Versuchsmaterials sei auch hier wiederum Herrn Dr. E. Berger und dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. verbindlichst gedankt. Es wurden zwei Querschnittsgruppen untersucht: 0,1 bis 0,6 mm² und 1,2 bis 2,5 mm². Im ersten Falle mußten die runden Stäbchen wegen starker Abweichungen in der Querschnittsform untereinander noch in Gruppen unterteilt werden, je nachdem ob sie kreisförmigen oder ovalen oder sehr

[1]) K. Mengelkoch, ZS. f. Phys. **97**, 46, 1935; G. Apelt, ebenda **91**, 336, 1934. — [2]) W. Mangler, ebenda **93**, 173, 1934; K. Wirtz, ebenda **93**, 292, 1935. — [3]) W. Mangler, a. a. O. — [4]) K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 451, 1931; K. Wirtz, a. a. O.

unregelmäßig ovalen Querschnitt besaßen. Leider variierte auch die Querschnittsgröße sehr stark, so daß deren Einfluß auf die Festigkeitsversuche nicht ganz ausgeschaltet werden konnte.

Die Versuchsergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt; als „relative Spiegelgröße" ist wie in früheren Arbeiten die Größe $s$ des spiegelnden

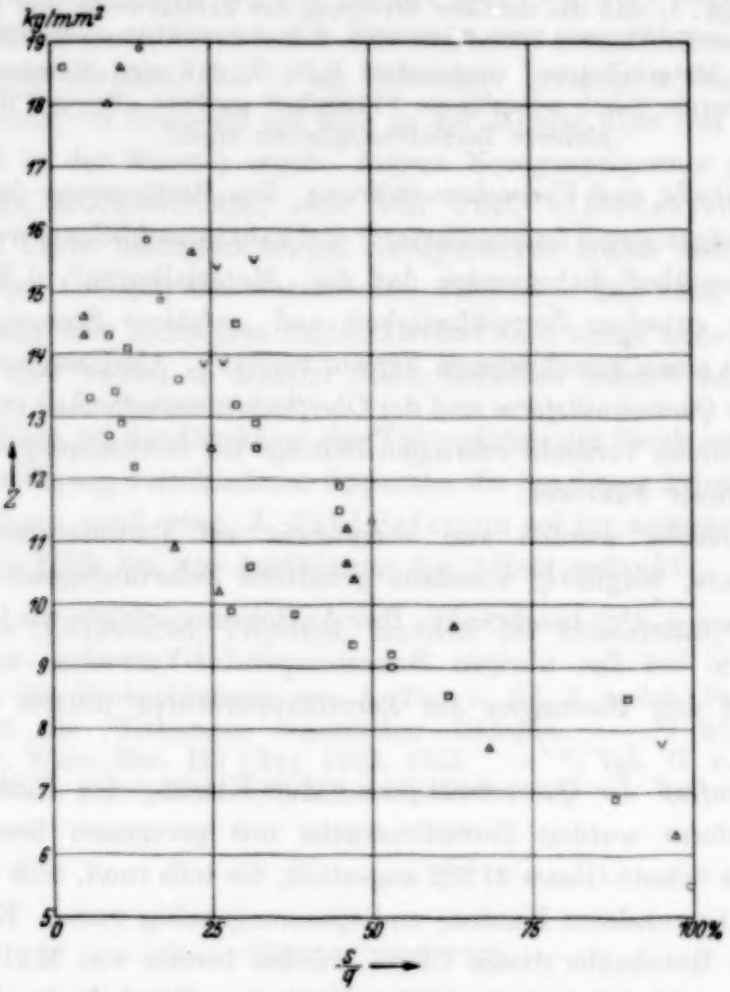



Fig. 1. Zerreißfestigkeit des Schottglases 21282 in Abhängigkeit von der relativen Spiegelgröße $s/q$ für Raumtemperatur und Belastungsgeschwindigkeit 140 g/mm²·sec. Stäbchenquerschnitte $q$ zwischen 0,1 und 0,6 mm². Querschnittsformen: ○ kreisförmig, ▽ oval, △ unregelmäßig oval, □ viereckig.

Anteils der Zerreißfläche in Prozenten des Stabquerschnitts $q$ aufgetragen. Es zeigt sich, daß alle Stäbchen, deren Querschnitt nicht annähernd kreisförmig ist, eine stärkere Streuung um die nicht gezeichnete mittlere „Materialkurve" aufweisen als die kreisförmigen. Dieses Ergebnis war nach theoretischen Vorstellungen über den Zerreißvorgang erwartet worden[1]).

[1]) A. Smekal, Glastechn. Ber. **13**, 141, 222, 1935.

Der Vergleich der Zerreißwerte mit den von Wirtz bestimmten an mechanisch bearbeiteten Stäben mit Rechteckquerschnitt, ergibt in dem vom Spannungsgehalt unbeeinflußten Bereich großer relativer Spiegelgrößen ($> 20$, bzw. 50%) gleiche mittlere Zerreißfestigkeiten mit verkleinertem Streubereich; die durch die Feuerpolitur bewirkte Glättung der Oberfläche äußert sich überdies in einer merklichen Herabsetzung der *mittleren* relativen Spiegelgrößen. Die von Müller an feuerpolierten Rundstäben erhaltenen Zerreißdaten (relative Spiegelgrößen $\leqq 50\%$) können den hier gefundenen gleichfalls befriedigend eingeordnet werden.

*§ 3. Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit.* Nach dem Vorstehenden besitzt der *mechanische* Oberflächenzustand der Stäbe mit Rechteckquer-

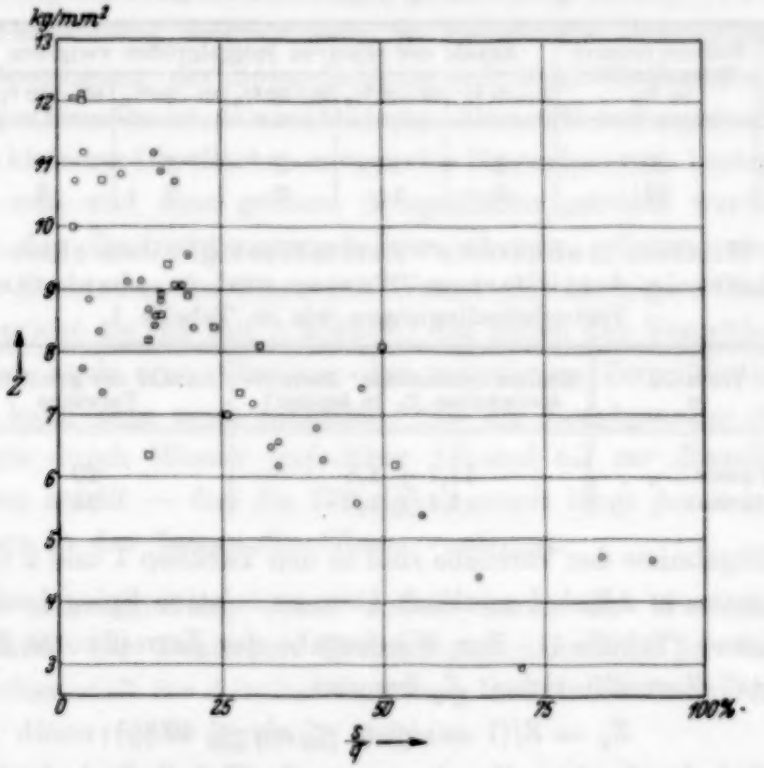



Fig. 2. Zerreißfestigkeit des Schottglases 21282 in Abhängigkeit von der relativen Spiegelgröße $s/q$ für Raumtemperatur und Belastungsgeschwindigkeit 140 g/mm²·sec. Stäbchenquerschnitte $q$ zwischen 1,2 und 2,5 mm²: ○ rund □ vierkantig.

schnitt *keinen* merklichen Einfluß auf die mittlere Zerreißfestigkeit *bei festgehaltener relativer Spiegelgröße*. Zu einem ähnlichen Ergebnis führt auch die Übereinstimmung der Zerreißwerte, die Mengelkoch an ungeritzten und geritzten feuerpolierten Rundstäben, wiederum *für festgehaltene relative Spiegelgrößen* gefunden hat[1]). Andererseits ist bekannt, daß Be-

[1]) K. Mengelkoch, a. a. O.

netzung der Glasoberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten die Festigkeitseigenschaften *beeinflußt*[1]). Wir haben daher versucht, die Natur dieser Wirkung des *„chemischen"* Oberflächenzustandes festzustellen.

Es wurden hierzu Zerreißversuche an gezogenen Rundstäben eines schon früher untersuchten Thüringer Geräteglases[2]) in destilliertem Wasser und in absolutem Alkohol ausgeführt. Der Querschnitt der Stäbe (im Mittel 1,42 mm²) konnte hier auf $\pm$ 3,5% konstant gehalten werden, so daß ein Einfluß dieser Größe ausgeschlossen blieb.

Tabelle 1. Relative Spiegelgrößen eines Thüringer Geräteglases beim Zerreißversuch in destilliertem Wasser und in absolutem Alkohol. Kreisquerschnitte 1,42 mm² $\pm$ 3,5%, Belastungsgeschwindigkeit 140 g/mm² sec $\pm$ 4%, Raumtemperatur.

| Versuche in | Mittlere relative Spiegelgrößen in % | Anzahl der relativen Spiegelgrößen zwischen | | | | | Anzahl sämtlicher Versuche |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 5–10 % | 10–20 % | 20–30 % | 30–60 % | 80–100 % | |
| Wasser | 40 | 1 | 14 | 2 | 3 | 7 | 27 |
| Alkohol | 22 | 6 | 14 | 2 | 2 | 2 | 26 |

Tabelle 2. Mittlere „reduzierte" Zerreißfestigkeiten eines Thüringer Geräteglases in destilliertem Wasser und in absolutem Alkohol. Versuchsbedingungen wie in Tabelle 1.

| Versuche in | Mittlere „reduzierte" Zerreißfestigkeiten $Z_0$ in kg/mm² | Anzahl der gemittelten Versuche |
|---|---|---|
| Wasser . . . | 11,1 $\pm$ 1,6 | 20 |
| Alkohol . . | 12,1 $\pm$ 1,3 | 24 |

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 festgehalten. Danach treten in Alkohol merklich kleinere relative Spiegelgrößen $s/q$ auf als in Wasser (Tabelle 1). Zur Wiedergabe der Zerreißwerte $Z$ wurde die „reduzierte" Zerreißfestigkeit $Z_0$ benutzt,

$$Z_0 = Z/(1 - s/q) \; (5 \leqq s/q \leqq 40\,\%);$$

die in Alkohol gefundene Zunahme von $Z_0$ (Tabelle 2) bedeutet, daß die gesamte „Materialkurve" der Stäbe in Alkohol gegenüber Wasser nach höheren Zerreißwerten $Z$ verschoben ist. Die aus beiden Effekten folgende Steigerung der ohne Rücksicht auf die Spiegelgrößen gemittelten Zerreißfestigkeit steht mit der für dünne Quarzfäden in Alkohol gefundenen Festigkeitszunahme[3]) in Übereinstimmung.

[1]) L. H. Milligan, Journ. Soc. Glass Techn. **13**, 351, 1929; P. Rehbinder, ZS. f. Phys. **72**, 191, 1931; Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 365, 1933; S. Schurkow, ebenda **1**, 123, 1932; W. P. Berdennikow, ebenda **4**, 397, 1933. — [2]) G. Apelt, a. a. O.; K. Mengelkoch, a. a. O. — [3]) S. Schurkow, a. a. O.

*§ 4. Besprechung der Versuchsergebnisse.* Es ist bekannt und auch bei den vorliegenden Versuchen immer wieder beobachtet, daß die Spiegelbildung von einer meist oberflächlich gelegenen Kerbstelle ihren Ausgang nimmt. Da der Zerreißvorgang offenbar die kerbwirksamste Fehlstelle bevorzugt, ist es unmittelbar verständlich, daß die übrigen Oberflächenfehler, d. h. der gesamte *mechanische* Oberflächenzustand, bei gleicher relativer Spiegelgröße merklich einflußlos gefunden ist (§ 2).

Vom Einfluß des *„chemischen"* Oberflächenzustandes auf die Zerreißfestigkeit ist schon verschiedentlich vermutet worden, daß er auf eine Änderung der Oberflächenenergie zurückzuführen sei[1]). Unsere Versuchsergebnisse (§ 3) erlauben, diese Vermutung durch Beweisgründe zu stützen. Die Erweiterung einer Fehlstelle von gegebener Kerbwirkung wird bei desto geringerer Anspannung möglich sein, je kleiner die Oberflächenenergie. Wenn die Beendigung der Spiegelbildung mit einer bestimmten höheren Anspannung verbunden ist, so wird bei festgehaltener Belastungsgeschwindigkeit im Falle kleinerer Oberflächenenergie eine längerdauernde Laststeigerung erforderlich sein und eine größere Spiegelfläche gebildet werden. Dies stimmt mit den Beobachtungsergebnissen überein, soferne, wie vorauszusehen, der Benetzung des Glases mit Wasser eine niedrigere Oberflächenenergie entspricht als der mit Alkohol[2]). Da neben der Vergrößerung der Spiegelflächen auch eine Abnahme der reduzierten Zerreißfestigkeit gefunden ist, kann man noch schließen, daß die Herabsetzung der Oberflächenenergie durch Wasser gegenüber Alkohol *bis zur Beendigung der Spiegelbildung anhält* — daß die Flüssigkeit somit längs der entstehenden Spiegelflächen in das Innere des Glases vordringt.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit durch die Wissenschaftliche Akademikerhilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Verbindung mit der Reichsanstalt für Arbeitsvermittlung und Arbeitslosenversicherung sei auch an dieser Stelle ergebenst gedankt.

*Halle* (Saale), Institut für theoretische Physik der Martin Luther-Universität, 30. Oktober 1935.

---

[1]) Z. B. P. Rehbinder, a. a. O.; P. W. Berdennikow, a. a. O. — [2]) Bei den von Berdennikow (a. a. O.) untersuchten Deckgläsern ergab sich die Oberflächenenergie gegen Äthylalkohol um 70% größer als die gegen Wasser.

# Experimentelle Nachprüfung der Akulovschen Theorie der Koerzitivkraft.

Von W. S. Messkin und B. E. Somin in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1935.)

Kritische Betrachtung der früheren Arbeiten, die die Theorie von Akulov experimentell prüften. Bei eigenen Untersuchungen an einer Reihe von Legierungssystemen, sowie bei richtiger Auswertung der Ergebnisse früherer Arbeiten, konnte die Theorie nicht bestätigt werden.

## *1. Einleitung und Schrifttumsergebnisse.*

Zur Erklärung des Verhaltens der Koerzitivkraft (und damit auch der Hysteresisverluste) der Legierungen unter dem Einfluß von verschiedenen physikalisch-chemischen Faktoren sind in den letzten Jahren zwei grundsätzlich verschiedene Theorien vorgeschlagen: 1. die sogenannte Spannungstheorie, die experimentell von A. Kussmann und B. Scharnow[1]), W. Köster[2]) u. a. und theoretisch von R. Becker[3]) und seinen Mitarbeitern entwickelt wurde; 2. die Theorie von N. S. Akulov[4]), die auf Grund seiner früheren Arbeiten und insbesondere des von ihm bearbeiteten sogenannten „Anisotropiegesetzes" aufgebaut ist. Als Grundergebnis dieser Theorie dient die Formel

$$\mathfrak{H}_{c\,\max} = a\frac{K}{J_\infty}, \qquad (*)$$

wo $K$ die sogenannte Anisotropiekonstante, $J_\infty$ die Sättigungsmagnetisierung und $a$ ein von der Magnetisierungsrichtung abhängender Beiwert ist, der für reines polykristallines Eisen sehr nahe an Eins liegt.

Der Sinn dieser Formel besteht darin, daß sich aus ihr diejenige höchste Koerzitivkraft berechnen läßt, die eine Legierung überhaupt haben kann. Für reines polykristallines Eisen z. B. in geglühtem Zustand hat $K$ den mittleren Wert $2{,}15 \cdot 10^5$ und $J_\infty = 1720$, so daß sich der gemittelte Wert von $\mathfrak{H}_{c\,\max}$ zu etwa 130 Ørsted errechnen läßt. Das soll bedeuten, daß man auf der Grundlage von reinem Eisen höchstens eine Koerzitivkraft von etwa 130 Ørsted erreichen kann. Eine Erhöhung der Koerzitivkraft kann nun nach Akulov durch jeden Faktor hervorgerufen werden, der eine Energieschwelle bedingt, z. B. durch eine plastische Deformation,

---

[1]) A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **54**, 1, 1929. — [2]) W. Köster, ZS. f. anorg. Chem. **179**, 297, 1929. — [3]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930. — [4]) N. S. Akulov, ebenda **81**, 790, 1933; **69**, 78, 1931; **69**, 822, 1931.

insbesondere aber durch Einbettung einer unmagnetischen Dispersionsphase, die die einzelnen Gebiete der spontanen Magnetisierung voneinander trennt und infolgedessen eine Energieübertragung von einem ummangnetisierten Teilgebiet des Kristalls an die benachbarten noch nicht ummagnetisierten Gebiete verhindert.

Von verschiedenen Seiten (vgl. unten) wurde nun dieser Theorie eine außerordentliche praktische Bedeutung beigelegt, da durch die Benutzung der Formel (*) eine Herstellung von Werkstoffen mit passenden magnetischen Eigenschaften möglich sei. Es ist hier zu bemerken, daß die Verhältnisse bei weitem nicht so einfach liegen. Ohne jedoch auf diese Behauptung näher einzugehen, sollte zunächst die *Gültigkeit* der Formel (*) experimentell nachgeprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir nun die Ergebnisse der früher darüber erschienenen Arbeiten (aber nicht die Theorie selbst) kritisch betrachten und die von uns im Laufe der letzten Jahre an einigen Legierungen durchgeführten Messungen in Hinblick auf die Prüfung der Theorie auswerten.

Durch Anwendung der Meßergebnisse von N. L. Brüchatov und D. R. Fedjenev[1]) über die Größe der Anisotropiekonstanten von Eisen-Nickellegierungen glaubt zwar Brüchatov[2]) die Akulovsche Theorie bestätigen zu können. Der Hauptfehler seiner Betrachtungen besteht jedoch darin, daß er die aus $K$ und $J_\infty$ berechneten Werte von $\mathfrak{H}_{c\,max}$ mit den unmittelbar an denselben Legierungen gemessenen Werten von $\mathfrak{H}_c$ vergleicht, was natürlich unzulässig ist. Genau dasselbe gilt auch für die Angaben von Antik und Kubischkina[3]) über Eisenamalgame, die in dem Parallelgang der Anisotropiekonstante und der an *derselben* Legierung gemessenen Koerzitivkraft und Flächeninhalts der Hystereseschleife eine Bestätigung der Theorie sehen. Vielmehr widerspricht eben das Verhalten der Eisenamalgame in erster Linie der Theorie, da hier der einzelne praktisch mögliche Fall vorliegt, daß die ferromagnetische Grundmasse reines Eisen darstellt. Die höchstmögliche Koerzitivkraft sollte deshalb etwa 130 Ørsted betragen, während die beobachtete zwischen 350 und 400 Ørsted schwankt.

Als einen weiteren Beweis für die Gültigkeit der Theorie führt Brüchatov die bekannten neuzeitlichen Eisen-Nickel-Aluminiumlegierungen an, deren hohe Koerzitivkraft (bei etwa 25% Ni und 14% Al) nach ihm

---

[1]) N. S. Brüchatov u. D. R. Fedjenev, ZS. f. theor. u. exper. Phys. **4**, 920, 1934 (russ.). — [2]) N. L. Brüchatov, ebenda **4**, 933, 1934 (russ.). — [3]) I. Antik u. G. Kubischkina, Mitt. a. d. Univ. Moskau **2**, 142, 1934 (russ.).

dadurch bedingt sei, daß die Anisotropiekonstante der Eisen-Nickellegierungen bei 25% Ni ein Maximum aufweist und Aluminium als Dispersionsphase die notwendige Trennung der Spontanmagnetisierungsgebiete hervorruft. Diese Auffassung ist schon deshalb falsch, weil die α-Phase im System Eisen-Nickel-Aluminium[1]) eine Mischkristallreihe der Verbindung NiAl in α-Eisen darstellt. Bei der Ausscheidungshärtung einer im heterogenen Gebiet des Zustandsdiagramms liegenden Legierung, z. B. einer solchen mit 25% Ni und 14% Al, scheidet sich aus der übersättigten festen Lösung die γ-Phase aus, die 28% oder mehr Ni und 3 bis 6% Al enthält. Infolgedessen enthält nach der Aushärtung die α-Phase, d. h. die Grundmasse, die bei der Berechnung von $\mathfrak{H}_{c\,max}$ nach der Formel (*) maßgebend ist, weniger als 25% Ni und mehr als 14% Al, so daß die Werte von $K$ und $J_\infty$ mit denen für die Legierung Fe + 25% Ni nichts zu tun haben. Wenn aber die genannte Darstellung auch richtig wäre, so hätte die Formel unter Benutzung der Angaben von Brüchatov selbst ($K = 4{,}2 \cdot 10^5$; $J_\infty = 1050$) eine höchstmögliche Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_{c\,max} \simeq 400$ Ørsted ergeben, während in der Tat eine etwa doppelt so große erzielt ist, was also mit der Theorie nicht in Übereinstimmung, sondern in Widerspruch steht.

Nur eine von Sajmowsky in einem zusammenfassenden Bericht[2]) unter anderem gemachte Angabe könnte für die Richtigkeit der Theorie sprechen. Sajmowsky fand nämlich für die Anisotropiekonstante einer abgeschreckten ($\mathfrak{H}_c = 2$ Ørsted) Eisen-Nickel-Aluminiumlegierung mit 25% Nickel und 14% Al den Wert $8{,}9 \cdot 10^5$ und für $\mathfrak{H}_{c\,max}$ entsprechend den Wert 950 Ørsted ($J_\infty = 940$). Diese Angaben stimmen jedoch mit den von uns gemessenen weiter unten angegebenen Werten nicht überein.

Endlich versucht Sajmowsky, die Theorie durch die hohe Koerzitivkraft (etwa 5000 Ørsted) der Potterschen Legierung[3]) 86,9% Ag, 8,8% Mn und 4,3% Al auf Grund folgender Überlegung zu bestätigen: „... die Anisotropiekonstante ist für diese Legierung unbekannt. Wir wollen annehmen, daß sie denselben Wert hat wie Eisen (d. h. $2{,}15 \cdot 10^5$). Dann erhalten wir eine Koerzitivkraft von etwa 5000 Ørsted nur wegen der geringen Sättigungsmagnetisierung ($I_\infty \simeq 40$), was die Theorie glänzend bestätigt" ... Der Fehler dieser Überlegung ist klar. Selbst wenn man annehmen dürfte, daß die Anisotropiekonstante gleich der des reinen Eisens ist, so darf man jedenfalls nicht $\mathfrak{H}_{c\,max}$ aus den Daten berechnen, die dem Zustand größter Koerzitivkraft entsprechen. Die ferromagnetische Grund-

[1]) Vgl. W. Köster, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **7**, 257, 1933/34. — [2]) A. S. Sajmowsky, Katschestwennaja Stal H. 6, S. 35, 1935 (russ.). — [3]) H. H. Potter, Phil. Mag. **12**, 255, 1931.

masse, für die die Rechnung geführt werden muß, ist aber unbekannt. Man kann sogar zweifeln, ob hier überhaupt von einer *ferromagnetischen* Grundmasse gesprochen werden darf, so daß diese und ähnliche Legierungen für die Theorie nicht beweisfähig sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die sämtlichen im Schrifttum angeführten Meßergebnisse und deren Auswertung nicht nur keinen Beweis für die Gültigkeit der Theorie erbringen, sondern im Gegenteil meist in einem direkten Widerspruch mit ihr stehen.

### 2. *Wahl der zu untersuchenden Legierungen.*

Bei der Wahl der zu untersuchenden Legierungen muß man von der Vorbedingung ausgehen, daß für die experimentelle Nachprüfung der Theorie nur solche Systeme benutzt werden dürfen, bei denen: 1. die Zusammensetzung der ferromagnetischen Grundmasse nach derjenigen Bearbeitung, die die höchste Koerzitivkraft ergibt, genau oder wenigstens mit großer Annäherung bekannt ist; 2. ein Zustand erreichbar ist, in dem die Legierung oder die uns interessierende Grundmasse eine geringe Koerzitivkraft, und zwar in der Größenordnung 0,5 bis 5 Ørsted hat. Sonst ergibt sich ein zu großer Wert von $K$, also auch des berechneten Wertes $\mathfrak{H}_{c\,max}$.

Diese beiden Bedingungen sind nur an einer beschränkten Zahl von $\alpha$-Magnetlegierungen, die ausscheidungshärtungsfähig sind, vollkommen erfüllt. Die sogenannten Magnet*stähle*, d. h. Legierungen des Eisens mit Kohlenstoff und Spezialelementen, wie Wolfram, Chrom, Kobalt u. a., sind zu diesem Zweck ungeeignet, weil die Zusammensetzung ihrer Grundmasse im gehärteten (martensitischen) Zustand unbekannt ist, was einen Vergleich des berechneten $\mathfrak{H}_{c\,max}$ mit dem tatsächlich erreichbaren unmöglich macht. Auch die neuerdings von Graf und Kussmann[1]) untersuchten Eisen-Platinlegierungen, bei denen eine Koerzitivkraft von etwa 1800 Ørsted gefunden wurde, sind unbrauchbar, weil sie der zweiten Grundbedingung nicht genügen, und zwar gelang es den Verfassern nicht, im geglühten Zustand die Koerzitivkraft weiter als auf 316 Ørsted zu erniedrigen.

Es sei hier gleich betont, daß, wenn wir annehmen, wie es Sajmowsky[2]) auch tut, daß in den Kohlenstoff-, Wolfram- und Chrommagnetstählen die Grundmasse reines Eisen und in den Kobaldmagnetstählen einen Eisen-Kobalt-Mischkristall mit 35% Co darstellt, das Verhalten der Kobaltstähle der Theorie *widerspricht*. Aus Fig. 1, in der die von Sajmowsky nach den Messungen von Shih[3]) berechneten Werte der Anisotropie-

[1]) L. Graf u. A. Kussmann, Phys. ZS. **36**, 544, 1935. — [2]) A. Sajmowsky, l. c. — [3]) J. W. Shih, Phys. Rev. **46**, 130, 1934.

konstante von Eisen-Kobaltlegierungen wiedergegeben sind, ist nämlich zu ersehen, daß für den in Betracht kommenden Konzentrationsbereich $K$ nur etwa die Hälfte oder den dritten Teil beträgt, während $J_\infty$ hier wesentlich höher[1]) als bei Eisen ist, so daß das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ etwa 40 bis 60 Ørsted betragen muß gegenüber 250 Ørsted, was in der Tat leicht erreichbar ist. Auch die genannten Eisen-Platinlegierungen widersprechen sonst der Theorie, da, wie Graf und Kussmann (l. c.) feststellen konnten, die zweite in diesen Legierungen in gehärtetem Zustand existierende Phase (Verbindung FePt) fast ebenso stark ferromagnetisch ist wie die Grundphase (Mischkristall $\gamma$), so daß sie die nach der Theorie notwendige Trennung der Gebiete spontaner Magnetisierung kaum hervorrufen könnte.

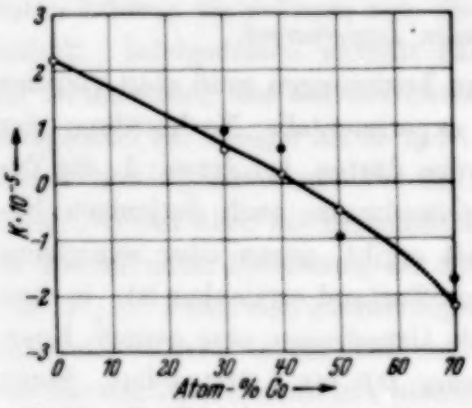



Fig. 1. ○ Monokristalle. ● gemittelte Werte von $K$ für polykristalline Legierungen.

Endlich sind auch die ferromagnetischen Legierungen, die aus unmagnetischen Komponenten zusammengesetzt sind, wie z. B. die Ag-Mn-Al-Legierung von Potter, die bekannten Heuslerschen Legierungen[2]), die Fe-Nd-Legierung[3]) usw. für die Prüfung der Theorie völlig ungeeignet, da die Grundmasse, für die $\mathfrak{H}_{c\,max}$ berechnet werden soll, hier, wie bereits oben (S. 613) bemerkt wurde, unbekannt ist.

Von den von uns im Laufe der letzten Jahre untersuchten Legierungen seien folgende Systeme besprochen: Eisen–Nickel, Eisen–Aluminium, Eisen–Titan, Eisen–Wolfram, Eisen–Molybdän, Eisen–Nickel–Aluminium und Eisen–Mangan–Aluminium.

Die sämtlichen zur Untersuchung gelangten Legierungen wurden in einem Hochfrequenzofen erschmolzen, wobei die zugesetzten Elemente mit Ausnahme des Titans nicht als Ferrolegierungen, sondern als reine Metalle eingeführt wurden. Aus jeder Schmelze wurden sowohl Blöckchen (zum Ausschmieden) als auch gegossene Stäbe von 300 mm Länge und $9 \times 9$ mm$^2$ Querschnitt für die magnetischen Messungen hergestellt. Die Anisotropiekonstante $K$ wurde in der Regel im Zustand größter an der

[1]) Vgl. z. B.: Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen. Berlin, Jul. Springer, 1932, S. 346. — [2]) Vgl. z. B.: Messkin-Kussmann, l. c., S. 144. — [3]) V. Drozzina u. R. Janus, Nature **135**, 36, 1935; vgl. auch eine Mitt. von Zumbusch über Fe-Ag, wo eine Koerzitivkraft von 5000 Ørsted erzielt wurde; Stahl u. Eisen **55**, 860, 1935.

betreffenden Legierung erreichbarer magnetischer Weichheit gemessen, die aus der Größe der Koerzitivkraft geschätzt werden kann. Die Tatsache jedoch, daß für einige Legierungsreihen, wie weiter unten zu ersehen, die gemessene Koerzitivkraft hoch gelegen war, *verstärkt* unsere Schlußfolgerungen.

Die Bestimmung der Anisotropiekonstante $K$ geschieht im allgemeinen aus der Feldstärke $\mathfrak{H}_\infty$, die der Sättigungsmagnetisierung $J_\infty$ entspricht, und zwar gilt:

$$\mathfrak{H}_\infty = 4\frac{K}{J_\infty},$$

woraus folgt:

$$K = \frac{\mathfrak{H}_\infty \cdot J_\infty}{4}. \tag{1}$$

Da jedoch der Knick auf der Magnetisierungskurve von polykristallinischen Werkstoffen meist nicht deutlich ausgeprägt ist, so kann die Feldstärke $\mathfrak{H}_\infty$ nicht genau bestimmt werden. Deshalb wird empfohlen, die Anisotropiekonstante aus der Formel

$$A = \tfrac{2}{5} K \text{ erg/cm}^3 \tag{2}$$

zu ermitteln, wo

$$A = \int_0^{J_\infty} \mathfrak{H}\, \mathrm{d}J$$

die in der Fig. 2 schraffierte Fläche zwischen der Nullkurve und Ordinatenachse bedeutet.

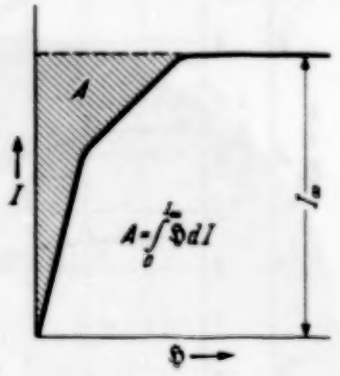


Fig. 2.

In der letzten Zeit wurde von Akulov[1]) eine genauere Methode zur Bestimmung der Anisotropiekonstante angegeben, die darauf beruht, daß man untereinander die Feldstärken vergleicht, die die gleiche Magnetisierung $j = J/J_\infty$ für Eisen, dessen Anisotropiekonstante bekannt ist, und für die interessierende Legierung mit einem α-Gitter (z. B. α-Magnetlegierung) ergibt. Nach Akulov soll diese Methode viel kleinere Werte von $K$ ergeben als die Formel (2). Durch einige Kontrollmessungen konnten wir diesen Hinweis bestätigen, wobei Unterschiede von der Größenordnung 40 bis 70% erhalten wurden.

Die weiter unten angegebenen Werte der Anisotropiekonstanten wurden nach der Formel (2) berechnet. Die aus den Untersuchungen gezogenen Schlußfolgerungen sind dadurch jedoch nur *verstärkt*, da der Unterschied

[1]) Mitgeteilt durch A. Sajmowsky, a. a. O., S. 40.

zwischen den berechneten und beobachteten Werten von $\mathfrak{H}_{c\,max}$ bei Benutzung der genaueren Methode noch größer würde. Die Ursache, daß wir die Formel (2) und nicht die genauere Methode benutzten, lag darin, daß uns die letztere erst dann bekanntgeworden ist, als die Untersuchungen und die Auswertung der Ergebnisse bereits abgeschlossen waren.

### *3. Diskussion der Ergebnisse.*

*a) Eisen-Aluminium.* Für Eisen-Aluminiumlegierungen sind von uns Messungen bis etwa 16% Al durchgeführt. Die Blöckchen wurden zu Stäben ausgeschmiedet und dann von 1000° in Wasser abgeschreckt. Die in diesem Zustand gemessenen Werte der Anisotropiekonstante $K$ und der Sättigungsmagnetisierung $J_\infty$ sind in Fig. 3 wiedergegeben. In derselben Figur ist auch die gemessene Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ und die nach Formel (*) berechneten Werte von $\mathfrak{H}_{c\,max}$ dargestellt. Daraus folgt, daß $K$ mit zunehmendem Aluminiumgehalt abnimmt. Wenn man also mit Brüchatov[1]) annimmt, daß die hohe Koerzitivkraft der Fe-Ni-Al-Legierungen durch das Maximum von $K$ bei 25% Ni erklärt wird, so könnte man mit demselben Recht als Basis nicht Fe + 25% Ni, sondern Fe + 14% Al ansehen, wo ein Maximum überhaupt nicht vorhanden ist ($K$ ist für jede Legierung kleiner als für Eisen). Aus der Figur geht weiter hervor, daß, obwohl das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ infolge der stark abnehmenden Magnetisierung einen Höchstwert bei etwa 15% Al erreicht, dieser Höchstwert nur noch etwa 200 Ørsted beträgt. Ein Vergleich des Kurvenverlaufes für $K$ und $\mathfrak{H}_c$ macht den Eindruck, als ob überhaupt die Anisotropiekonstante nur den *Zustand* der betreffenden Legierung kennzeichnet, was im allgemeinen auch an anderen Legierungsreihen (vgl. unten) bestätigt wird.

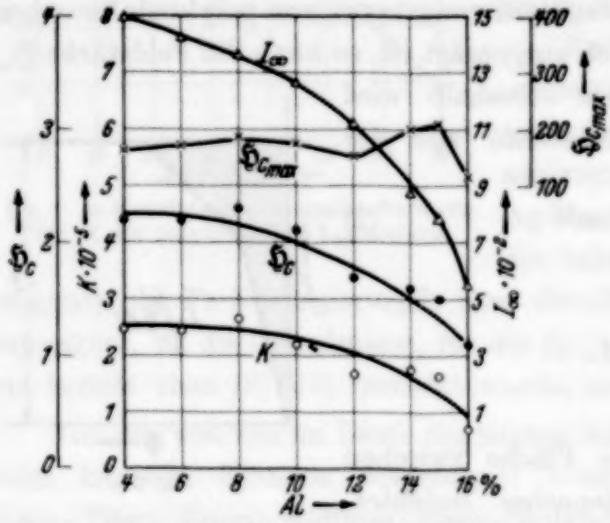



Fig. 3. Kenngrößen für Eisen-Aluminiumlegierungen.

*b) Eisen-Titan.* Nach dem Zustandsdiagramm von Lamort[2]) beträgt die Löslichkeit von Titan in festem Eisen etwa 6,3% Ti und ist unabhängig

[1]) N. L. Brüchatov, l. c. — [2]) Lamort, Mitt. a. d. Eisenhüttenm. Inst. d. Techn. Hochsch. Aachen **6**, 175, 1915.

von der Temperatur. Um einen Aushärtungseffekt in diesen Legierungen zu erzielen, wurden deshalb von Wasmuht[1]) solche Elemente zugesetzt, die die Löslichkeitsgrenze nach links verschieben. Bei Zusatz von Silizium

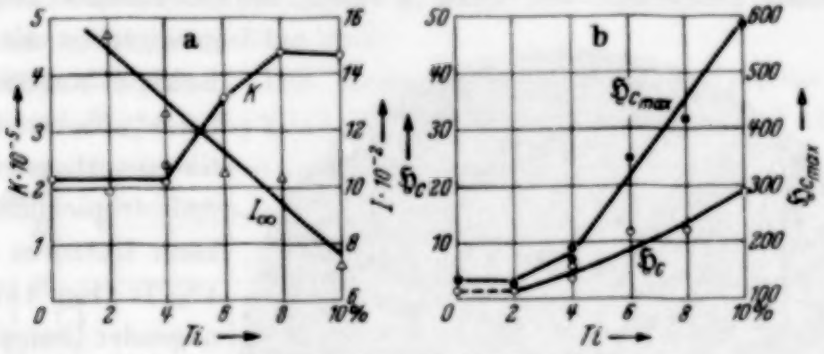



Fig. 4. Kenngrößen für Eisen-Titanlegierungen.

konnte Wasmuht durch Aushärtung eine Koerzitivkraft von 20 bis 25 Orsted erzielen. Etwas später wurde jedoch von Seljesater und Rogers[2]) in *reinen* Eisen-Titanlegierungen, d. h. ohne Siliziumzusatz, durch Aushärtung eine höhere Koerzitivkraft, und zwar etwa 55 Ørsted bei 7% Ti erzielt. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß in der Tat die Löslichkeitslinie nicht senkrecht, sondern schräg zur Abszissenachse verläuft, d. h. die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt und bei Zimmertemperatur etwa 3% Ti beträgt.

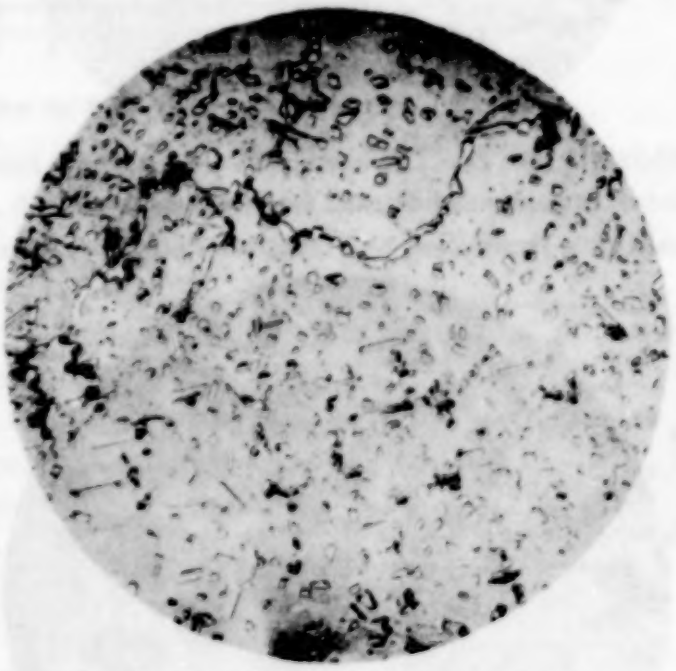


Fig. 5a. Fe + 4% Ti. Vergrößerung 340 mal.

Aus der Fig. 4b ist nach unseren Messungen zu ersehen, daß wenigstens bei 4% Ti die Koerzitivkraft schon wesentlich zunimmt, also die Löslichkeitsgrenze bei Zimmertemperatur bereits überschritten ist.

---

[1]) R. Wasmuht, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **5**, 45, 1931/32. — [2]) K. S. Seljesater u. B. A. Rogers, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **19**, 561, 1932.

Das wird auch durch die in Fig. 5 wiedergegebenen Gefügebilder bestätigt. Bei 4% Ti (Fig. 5a) ist nämlich bereits eine wesentliche Menge von FeTi zu erkennen. Aus Fig. 5b geht unter anderem hervor, daß auch die höchste Löslichkeit von Titan in Eisen (bei eutektischer Temperatur) geringer ist als die von Lamort angegebene, da bei 6% Ti bereits Eutektikum vorhanden ist. Die Anisotropiekonstante $K$ kann trotzdem bis etwa 4% Ti (Fig. 4a) mit genügender Genauigkeit als konstant angesehen werden. Dasselbe gilt auch für das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$, das jedenfalls für die Grundmasse rund 130 bis 170 Ørsted beträgt, während es in der Tat, wie oben gesagt, nur gleich 55 Ørsted ist. Im allgemeinen steht dieser Befund formal weder in Übereinstimmung noch im Widerspruch mit der Theorie, weil wir nicht wissen, ob nicht bei Einbettung einer anderen Phase (statt FeTi) in derselben Grundmasse die erzielte Koerzitivkraft höher wäre.

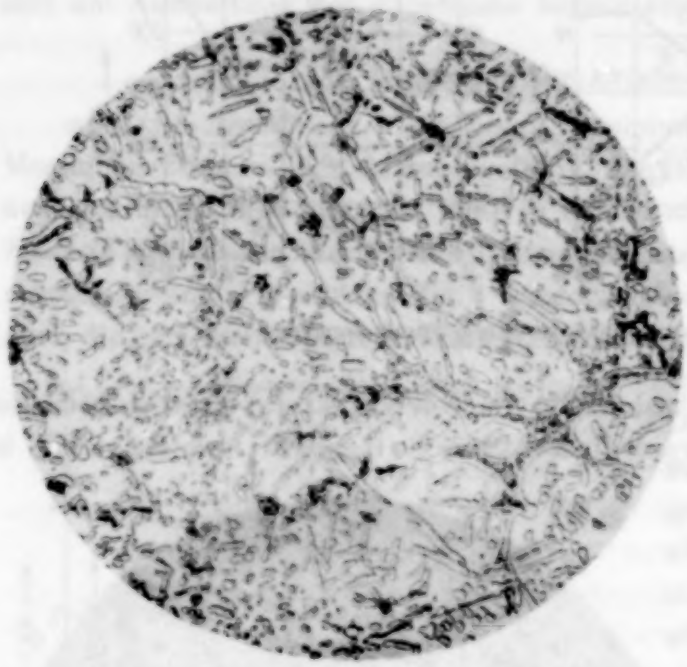


Fig. 5b. Fe + 6% Ti. Vergrößerung 340 mal.

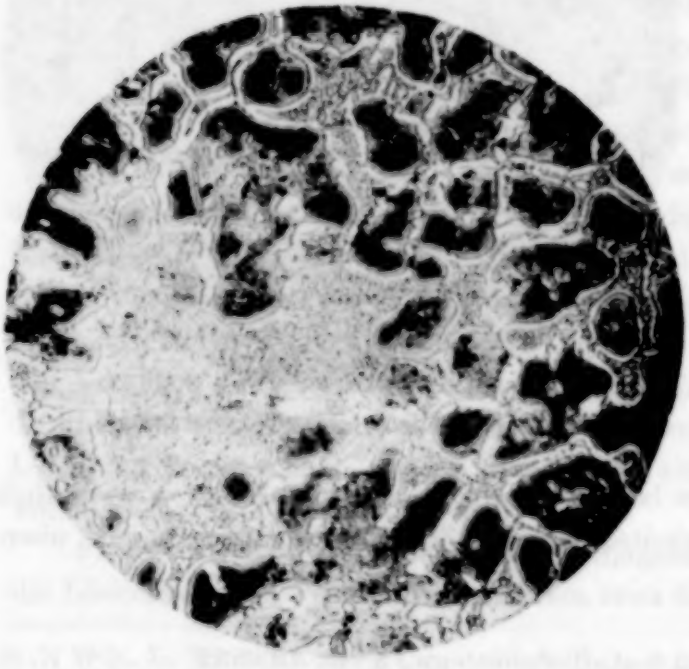


Fig. 5c. Fe + 10% Ti. Vergrößerung 340 mal.

Praktisch ist jedoch die Möglichkeit eines solchen Falles fast undenkbar, weil bei einer anderen Dispersionsphase sich auch die Zusammensetzung der Grundmasse

ändern wird. Daraus folgt, daß diese und ähnliche Systeme, wo das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ größer ist als das tatsächlich beobachtete (wie z. B. Eisen-Phosphor, Eisen-Silizium, Eisen-Kupfer u. a., die nach unseren Messungen zu dieser Gruppe gehören), für die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Theorie nicht beweisfähig sind.

*c) Eisen-Molybdän.* Das Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Molybdän wurde von Sykes[1]) aufgestellt und später von Takei und

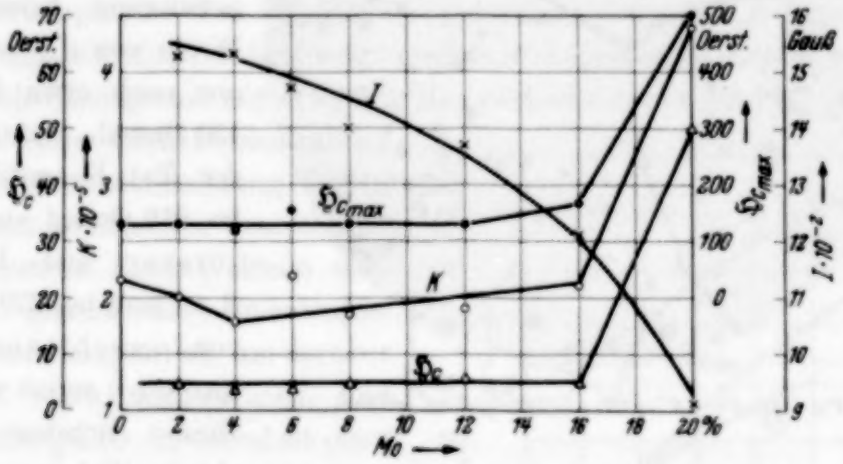



Fig. 6a. Kenngrößen für Eisen-Molybdänlegierungen im Gußzustand.

Murakami[2]) bestätigt und ergänzt. Demnach bilden Eisen und Molybdän eine Verbindung $Fe_3Mo_2$, die etwa 53 % Mo enthält und ihrerseits ein Eutektikum mit der gesättigten festen Lösung bildet. Die Löslichkeit von Eisen für Molybdän beträgt 24 % bei der eutektischen Temperatur 1440° und etwa 6 % bei Raumtemperatur.

Aus der Fig. 6 ist nach unseren Messungen zu ersehen, daß im Gußzustand die Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ bis zu 16 % Mo konstant bleibt, d. h. die feste Lösung ist bis zu diesem Molybdängehalt übersättigt. Bei etwa 4 % Mo hat die Anisotropiekonstante ein Minimum. Wenn wir jedoch annehmen, daß sie in diesem ganzen Konzentrationsbereich konstant bleibt, so beträgt ihr Absolutwert im Mittel $2 \cdot 10^5$, wobei zu bemerken ist, daß bei niedrigerer

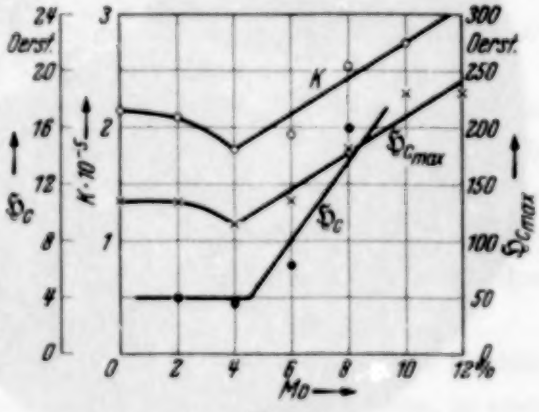



Fig. 6b.
Wie Fig. 6a, jedoch in geglühtem Zustand.

[1]) W. P. Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **10**, 839, 1926; Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **73**, 968, 1926; Stahl u. Eisen **46**, 1838, 1926; **47**, 1341, 1927. — [2]) T. Takei u. W. Murakami, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **16**, 339, 1929.

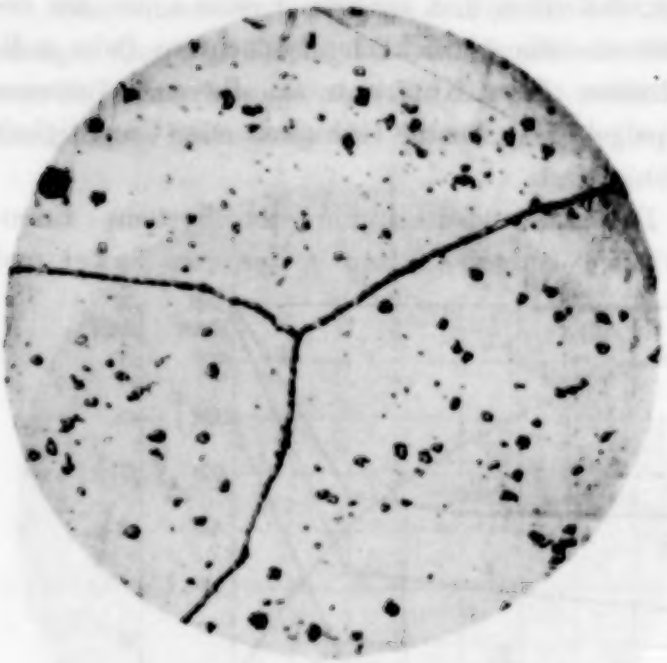


Fig. 7a. Fe + 6% Mo. Vergrößerung 340 mal.

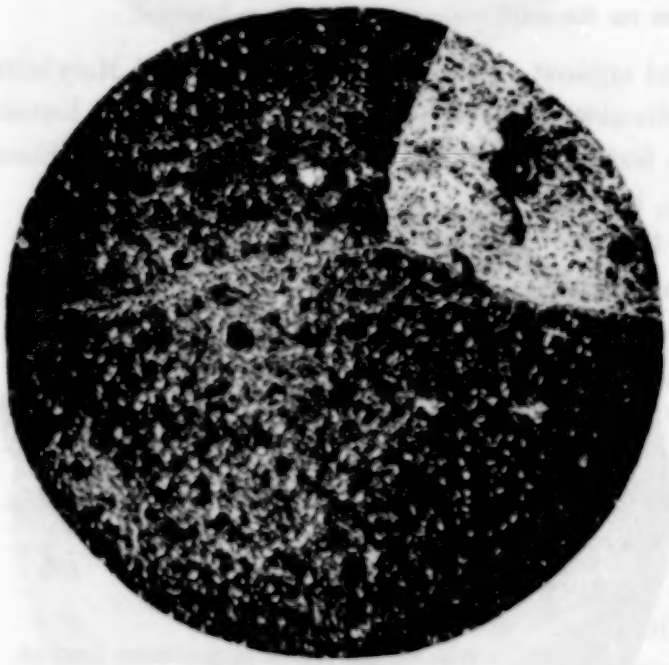


Fig. 7b. Fe + 8% Mo. Vergrößerung 340 mal.

Koerzitivkraft und Messung nach der genaueren Methode $K$ noch viel geringer wäre. Aber die auch nach diesen Beträgen von $K$ und der in Fig. 6 angegebenen Magnetisierung berechneten Werte von $J_\infty$ betragen nur noch etwa 140 bis 150 Ørsted, während in der Tat Koerzitivkräfte bis 219 Ørsted von Seljesater und Rogers (l. c.) und bis 270 Ørsted von Liwschitz und Althausen[1]) erzielt wurden. Dieses Ergebnis steht also in Widerspruch mit der Theorie.

Aus Fig. 6a, in der die Meßergebnisse für Eisen-Molybdänlegierungen, jedoch in geglühtem Zustand angeführt sind, tritt das Minimum von $K$ bei etwa 4% Mo noch deutlicher hervor. Da bei dieser Konzentration auch der starke Anstieg der Koerzitivkraft anfängt, so darf man annehmen, daß 4% Mo die Löslichkeitsgrenze genauer wiedergibt, als sonst das Zustandsdia-

[1]) B. G. Liwschitz u. O. N. Althausen, Katschestwennaja Stal **4**, 50, 1934. Eine höhere Koerzitivkraft wurde von ihnen deshalb erreicht, weil die Abschrecktemperatur entsprechend dem Zustandsdiagramm höher gewählt wurde.

gramm, was auch durch die Fig. 7 bestätigt wird, da bei 6% Mo bereits Ausscheidungen der Phase $Fe_3Mo_2$ ersichtlich sind. Jedenfalls stellt die Legierung Fe + 4% Mo die in Betracht kommende Grundmasse dar. Das für sie berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ (Fig. 6a) beträgt etwa 115 Ørsted, was von dem bisher beobachteten noch mehr abweicht als für den Gußzustand.

*d) Eisen-Wolfram.* Nach dem von Sykes[1]) aufgestellten Zustandsdiagramm beträgt das Löslichkeitsvermögen von Eisen für Wolfram bei Zimmertemperatur etwa 8% W. Wie jedoch aus der in Fig. 8 dargestellten Änderung der Koerzitivkraft der geglühten Legierungen hervorgeht, soll die Löslichkeitsgrenze nur etwa 6% Mo (vielleicht auch 6 bis 7%) betragen. Bis zu dieser Grenzkonzentration, die die Zusammensetzung der in Betracht kommenden Grundmasse des Systems Eisen-Wolfram darstellt, nimmt die Anisotropiekonstante langsam ab, um darüber hinaus rasch anzuwachsen, und zwar infolge der Anwesenheit einer neuen Phase ($Fe_3W_2$) und der dadurch bedingten Zunahme der magnetischen Härte.

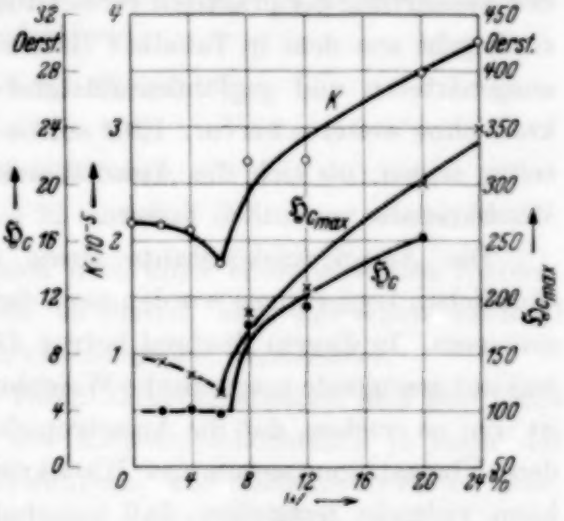



Fig. 8.
Kenngrößen für Eisen-Wolframlegierungen.

Dementsprechend nimmt auch das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ mit dem Wolframgehalt ab und erreicht bei der Grenzkonzentration ein Minimum, dessen Absolutwert etwa 115 Ørsted beträgt. Durch Aushärtung war aber an Eisen-Wolframlegierungen bisher[2]) eine Koerzitivkraft bis 150 Ørsted erreicht worden. Wenn wir also auch in diesem Falle den Unterschied in den Werten der Anisotropiekonstante infolge der Benutzung einer weniger genauen Methode vernachlässigen, so steht doch das Ergebnis im Widerspruch mit der Theorie.

*e) Eisen-Nickel-Aluminium.* Das größte Interesse bieten im Hinblick auf die Prüfung der Theorie die neuerdings entwickelten ternären, in erster Linie Eisen-Nickel-Aluminiumlegierungen, und zwar nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch, weil zweifellos die Zukunft den ternären (oder Mehrstoff-) α-Magnetlegierungen gehört.

---

[1]) P. Sykes, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. **73**, 968, 1926. — [2]) Vgl. z. B.: K. S. Seljesater u. B. A. Rogers, a. a. O.; W. Köster, Stahl u. Eisen **53**, 849, 1933.

Zur Untersuchung gelangten sechs Legierungen, deren Nickel- und Aluminiumgehalt nach dem Zustandsdiagramm [1]) so gewählt wurde, daß einige von ihnen (Legierungen 1 bis 3 in Tabelle 1) etwa an der Grenze des heterogenen Gebietes $\alpha + \gamma$ (bei Raumtemperatur) liegen, während die anderen (Legierungen 4 bis 6 in Tabelle 1) bereits dem heterogenen Gebiet angehören sollten. Außerdem wurde noch eine Legierung normaler Zusammensetzung, und zwar mit 25% Ni und 14% Al, die also weit im heterogenen Gebiet liegt, untersucht.

Daß diese Bedingung im allgemeinen erfüllt ist, daß also die Legierungen 1, 2 und 3 tatsächlich Grenzlegierungen sind, die mit der Grundmasse nach der Aushärtung der praktisch verwendbaren Fe-Ni-Al-Legierungen identisch sind, geht aus dem in Tabelle 1 (letzte zwei Spalten) wiedergegebenen, im ausgehärteten und geglühten Zustand gemessenen Werte der Koerzitivkraft ohne weiteres hervor. Eine solche Wahl der Legierungen sollte gleichzeitig zeigen, ob sich die Anisotropiekonstante durch Übersättigung des Mischkristalls wesentlich ändert.

Die Anisotropiekonstante sowie die Sättigungsmagnetisierung der sämtlichen Legierungen wurden nach dem Abschrecken von 1100° in Wasser gemessen. In diesem Zustand betrug die Koerzitivkraft 2,5 bis 3,0 Ørsted, was auf genügende magnetische Weichheit schließen läßt. Aus der Tabelle 1 ist nun zu ersehen, daß die Anisotropiekonstante $K$ [2]) und selbst $\mathfrak{H}_{c\,max}$ von dem Übersättigungsgrade des Mischkristalls $\alpha$ sehr wenig abhängen. Man kann vielmehr feststellen, daß innerhalb bestimmter Grenzen die Anisotropiekonstante der Koerzitivkraft folgt.

Tabelle 1. Kennzeichnende Größen für Eisen-Nickel-Aluminiumlegierungen.

| Nr. | Ni % | Al % | $K \cdot 10^5$ erg/cm³ | $J_\infty$ Gauß | Berechnetes $\mathfrak{H}_{c\,max}$ Ørstedt | Gemessene Koerzitivkraft: Im abgeschreckten Zustand | Im angelassenen (ausgehärteten) Zustand | Im geglühten Zustand |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,0 | 15,3 | 0,80 | 765 | **104** | 3,0 | 40 | 42 |
| 2 | 18,2 | 16,7 | 0,45 | 610 | **74** | 2,7 | 24 | 23 |
| 3 | 21,0 | 18,2 | 0,30 | 480 | **62** | 2,2 | 6,5 | 17 |
| 4 | 16,0 | 13,5 | 0,90 | 870 | **104** | 2,7 | 122 | 132 |
| 5 | 18,2 | 14,9 | 0,81 | 780 | **104** | 3,0 | 130 | 138 |
| 6 | 21,0 | 16,3 | 0,40 | 660 | **62** | 2,5 | 129 | 182 |
| 7 | 35,0 | 14,0 | 0,75 | 760 | **99** | 3,0 | 510 (gegossen) | — |

[1]) Vgl. W. Köster, Arch. f. d. Eisenhüttenw. 7, 257, 1933/34. — [2]) Ähnlich wie bei den Eisen-Molybdän-Legierungen, vgl. oben.

Aus Tabelle 1 ist weiter zu ersehen, daß die Absolutwerte der Anisotropiekonstante nur etwa $^1/_3$ bis $^1/_7$ derjenigen bei reinem Eisen betragen und daß das berechnete $\mathfrak{H}_{c\,max}$ etwa gleich 60 bis 100 Ørsted ist, während in der Tat Messkin und Somin[1]) je nach der genauen Zusammensetzung und den Abkühlungsverhältnissen Werte der Koerzitivkraft bis 550 Ørsted erreichten (bei noch nicht genügender Magnetisierungsfeldstärke) und der Erfinder Mishima[2]) solche bis etwa 700 Ørsted angibt. *Das widerspricht der Theorie.*

*f) Eisen-Mangan-Aluminium.* Bei den magnetischen Untersuchungen an Eisen-Mangan-Aluminiumlegierungen, über die demnächst berichtet wird, wurden für eine Legierung mit 30% Mn und 10% Al unter anderem folgende kennzeichnende Größen gefunden:

$$\mathfrak{H}_c = 2{,}1 \text{ Ørsted},$$
$$K = 0{,}1 \cdot 10^5,$$
$$J_\infty = 450 \text{ Gauß},$$
$$\mathfrak{H}_{c\,max} = 22 \text{ Ørsted}.$$

An dieser Legierung wurde jedoch nach einer entsprechenden Wärmebehandlung eine Koerzitivkraft von 40 Ørsted, also eine etwa zweimal größere als die nach der Theorie höchstmögliche, beobachtet.

Die Ergebnisse für irreversible Eisen-Nickellegierungen sind hier nicht mitgeteilt, weil die Absolutwerte der Anisotropiekonstante je nach der Behandlung in weiten Grenzen schwankten, wie auch zu erwarten war. Außerdem ändert sich mit der Behandlung auch die Menge von $\alpha$ und $\gamma$, so daß die Frage nach dem Vorzeichen von $K$ nicht ganz klar ist.

*Zusammenfassung.*

1. Es wurden die früheren Arbeiten, die die Theorie von Akulov bestätigen, einer Kritik unterzogen und bewiesen, daß sie in der Tat nicht nur keinen Beweis für die Gültigkeit der Theorie, sondern bei richtiger Auswertung der Meßergebnisse das Umgekehrte enthalten.

2. Bei eigenen Untersuchungen an einer Reihe von Legierungssystemen konnte die Theorie von Akulov, wenigstens in ihrer heutigen Form, nicht bestätigt werden.

*Leningrad*, Institut für Metallforschung.

[1]) W. S. Messkin u. B. E. Somin, Arch. f. d. Eisenhüttenw. **8**, 315, 1934/35. — [2]) T. Mishima, vgl. z. B. Ohm, Juli 1932, Stahl u. Eisen **53**, 79, 1933; Aciers spéc. **8**, 84, 1933.

# Über die Hyperfeinstruktur einiger Vanadiummultiplette.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Charlottenburg und
**Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1935.)

Hyperfeinstrukturuntersuchungen an einigen Multipletten des Vanadium I-Spektrums ergaben eindeutig für das mechanische Moment des Vanadiumkerns den Wert $I = {}^7/_2$.

Vor einiger Zeit haben wir berichtet[1]), daß auf Grund von Hyperfeinstrukturaufnahmen an einigen Vanadium-I-Linien für das mechanische Moment des Vanadiumkerns der Wert $I = {}^7/_2$ nahegelegt wurde. Da dieser Wert nur aus der Intervallregel bei maximal sechsfacher Aufspaltung der betreffenden Linie erschlossen war, so ging unser Bemühen dahin, dieses Resultat durch Auffinden von Termen mit achtfacher Aufspaltung sicherzustellen. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen, die in dieser Richtung unternommen wurden, ergaben in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Angaben den Wert $I = {}^7/_2$.

Die Aufspaltungen der Vanadiumlinien sind, wie unsere früher gemachten Erfahrungen zeigten, im allgemeinen kleiner als die der anderen Elemente mit ungerader Kernladungszahl dieser Reihe des periodischen Systems[2]). Um über unsere bisherigen Ergebnisse hinauszukommen, war es daher notwendig, die Leistungsfähigkeit unserer Apparatur zu steigern. Bei den oben erwähnten Versuchen benutzten wir eine ungekühlte Hohlkathode nach Paschen, die mit Vanadiumchlorid beschickt war und mit Helium als Füllgas betrieben wurde. Eine merkliche Intensitätssteigerung der tiefsten Vanadium-I-Multiplette wurde erzielt, als wir Neon anstatt Helium als Trägergas der Entladung verwendeten. Um das Interferometer möglichst vor Temperaturschwankungen zu schützen, wurde der gesamte Spektralapparat — Fabry-Perot im parallelen Strahlengang eines Steinheilschen Dreiprismenspektrographen — in einem thermokonstanten Raum aufgestellt. Die Lichtquelle mit der Zirkulationsapparatur befand sich im Nebenraum, die Belichtung geschah durch eine Öffnung in der Zwischenwand. Auf diese Weise wurden die vor allem durch die Heizung

[1]) H. Kopfermann u. E. Rasmussen, Naturwissensch. **22**, 418, 1934. — [2]) H. E. White (Phys. Rev. **40**, 1041, 1932), der als erster die Hyperfeinstrukturen der V I-Linien studiert hat, konnte trotz Kühlung der Lichtquelle mit flüssiger Luft nur an einigen wenigen Quartettlinien die ersten drei oder vier Komponenten auflösen, die Sextettlinien hatten „unaufgelöste Struktur". Er schloß aus dem Aussehen der Linien auf den Wert $I = {}^5/_2$.

der Zirkulationspumpe notwendigerweise eintretenden Temperaturschwankungen von der Umgebung des Interferometers ferngehalten[1]).

Die so erhaltenen Hyperfeinstrukturen waren erkennbar schärfer als bei der früheren Aufstellung. Schließlich wurde die Paschen-Hohlkathode durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Schüler-Hohlkathode ersetzt, was zwar die Intensität der Linien herabsetzte, so daß wir bei den starken Versilberungen der Fabry-Perot-Platten, die wir benutzten, nur noch die intensivsten Multiplette in mehrstündigen Aufnahmen photographieren konnten, dafür aber bei diesen noch wesentlich schärfer definierte Strukturen erhielten. Da der Teil der Lichtquelle, in dem sich das Leuchten abspielt, aus Eisen bestand, so erschienen im Spektrum neben den Vanadiumlinien auch die Eisenlinien so stark, daß sie die Vanadiumstrukturen zum Teil überdeckten und deren Ausmessung störten. Es wurde deshalb die eigentliche Hohlkathode mit einer dünnen in gutem Wärmekontakt mit ihr stehenden Aluminiumschicht überzogen. So erhielten wir die gewünschten Vanadiumlinien bei Verwendung von reinem metallischen Vanadiumpulver praktisch ohne störende Fremdlinien[2]). Wir konnten bei 10 mm Etalonabstand an der Linie $\lambda = 4330$ Å noch zwei Komponenten auflösen, die einen Abstand von 0,050 $cm^{-1}$ besitzen. Die Belichtungszeiten betrugen bei 200 mA Betriebsstromstärke in der Lampe je nach Linienintensität eine Stunde bis sechs Stunden.

In Tabelle 1 sind die Übergänge mit ihren Aufspaltungen angegeben, die wir untersucht haben. Die ersten zwölf Linien gehören drei Multipletten an, die auf dem $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F$-Term, dem Grundterm des Vanadium-I-Spektrums endigen. $\lambda = 4379$ Å ist die einzige Linie des tiefsten Sextettübergangs, bei der wir mehrere Komponenten messen konnten. Die letzten drei Linien sind das von uns schon früher untersuchte Multiplett, das für die Sicherstellung des Kernmomentes aus den angegebenen Gründen nicht geeignet ist. Wir haben unser Augenmerk vor allem auf die jeweils erste Linie in jedem Multiplett gerichtet, weil dort $J$-Werte von mehr als $^7/_2$ vorkommen, d. h. auf die Linien $\lambda = 4881$ Å, $\lambda = 4594$ Å, $\lambda = 4379$ Å und $\lambda = 4352$ Å. Diese bestehen, wie unten näher ausgeführt wird, aus Folgen von Komponenten abnehmender Intensität mit Abständen, die

[1]) Diese Anordnung hat außerdem den Vorteil, daß die Bedienung der Lichtquelle, die bei der üblichen Aufstellung bei abgeblendetem Licht oder im Dunkeln erfolgen muß, nun bei Licht vor sich gehen kann. — [2]) Nur die allerstärksten Eisenlinien waren in äußerst geringer Intensität zu sehen und störten bis auf einen Fall (s. S. 626) überhaupt nicht. Es handelt sich augenscheinlich um das Eisen, das als geringe Verunreinigung noch im Vanadium vorhanden war.

sehr genähert der Intervallregel genügen. Es konnten bei ihnen je nach der Linie mit Sicherheit vier oder fünf Komponenten vermessen werden; der Rest der Strukturen ist verschmiert. Auf den ersten Blick ist man geneigt, aus dem Aussehen dieser Linien den Schluß zu ziehen, daß nur einer der beiden Terme, zwischen denen der betreffende Übergang stattfindet, eine meßbare Aufspaltung besitzt. Die letzten nichtauflösbaren Komponenten und teilweise je eine ganz schwache Komponente, die der stärksten vorgelagert ist, zeigen aber, daß stets der obere *und* der untere Zustand aufspalten.

Tabelle 1. Die Hyperfeinstrukturen der von uns untersuchten Linien. ($\Delta\nu_0$ bzw. $\Delta\nu_1$ ist der Abstand der kurzwelligsten Komponenten.)

| $\lambda$ | Elektronenkonfiguration der Terme | Komponentenabstände | | | | | Gesamtbreite $\delta\nu$ [2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta\nu_0$ [1] | $\Delta\nu_1$ | $\Delta\nu_2$ | $\Delta\nu_3$ | $\Delta\nu_4$ | |
| 4881 Å | $3d^3\,4s^2\,{}^4F_{9/2} - 3d^3\,4s\,4p\,{}^4D_{7/2}$ | 0,04 | 0,082 | 0,069 | 0,057 | — | 0,300 |
| 4875 | ${}^4F_{7/2} - {}^4D_{5/2}$ | 0,04 | 0,066 | 0,048 | — | — | 0,180 |
| 4864 | ${}^4F_{5/2} - {}^4D_{3/2}$ | 0,05 | — | — | — | — | 0,105 |
| 4851 | ${}^4F_{3/2} - {}^4D_{1/2}$ | — | 0,061 | 0,086 | 0,103 | — | 0,250 |
| 4594 Å | $3d^3\,4s^2\,{}^4F_{9/2} - 3d^3\,4s\,4p\,{}^4G_{11/2}$ | — | 0,077 | 0,068 | 0,062 | 0,050 | 0,362 |
| 4586 | ${}^4F_{7/2} - {}^4G_{9/2}$ | — | — | — | — | — | 0,259 |
| 4580 | ${}^4F_{5/2} - {}^4G_{7/2}$ | — | 0,072 | — | — | — | — |
| 4577 | ${}^4F_{3/2} - {}^4G_{5/2}$ | — | — | — | 0,057 | — | 0,142 |
| 4352 Å | $3d^3\,4s^2\,{}^4F_{9/2} - 3d^3\,4s\,4p\,{}^4F_{9/2}$ | [3] | 0,082 | 0,072 | 0,058 | 0,05 | 0,353 |
| 4341 | ${}^4F_{7/2} - {}^4F_{7/2}$ | 0,05 | — | — | — | — | 0,220 |
| 4332 | ${}^4F_{5/2} - {}^4F_{5/2}$ | — | 0,064 | — | — | — | — |
| 4330 | ${}^4F_{3/2} - {}^4F_{3/2}$ | — | 0,050 | 0,077 | 0,090 | — | 0,217 |
| 4379 Å | $3d^4\,4s\,{}^6D_{9/2} - 3d^4\,4p\;\;{}^4F_{11/2}$ | — | 0,061 | 0,071 | 0,078 | 0,088 | 0,400 |
| 4670 Å | $3d^4\,4s\,{}^4D_{7/2} - {}^4P_{5/2}$ | — | 0,177 | 0,151 | 0,125 | 0,102 | |
| 4646 | ${}^4D_{5/2} - {}^4P_{3/2}$ | — | 0,144 | 0,122 | 0,86 | — | |
| 4640 | ${}^4D_{3/2} - {}^4P_{1/2}$ | — | 0,184 | — | — | — | |

Bei Übergängen zwischen so großen $J$-Werten, wie sie im Vanadiumspektrum (und beispielsweise auch im Kobaltspektrum) vorkommen, muß man in vielen Fällen solche — die Intervallregel erfüllenden — „Folgen"

[1]) $\Delta\nu_0$ ist der Abstand der schwachen vorgelagerten Komponente von der ersten Hauptkomponente. — [2]) Unter Gesamtbreite soll hier der Abstand der ersten starken Komponente vom Ende der Struktur verstanden sein; die vorgelagerte schwache Komponente ist wegen der schlechteren Definition ihrer Lage dabei nicht mitgerechnet. — [3]) Verdeckt durch die Fe-Linie $\lambda = 4352{,}737$.

von Komponenten erwarten, obwohl *beide* Zustände meßbar — oft sogar recht beachtlich — aufspalten. Das erklärt sich aus der Tatsache, daß die Intensitäten bestimmter Komponenten extrem stark sind. Im Falle $\Delta J = +1$ sind dies die Komponenten der Folge $\Delta F = +1$, im Falle $\Delta J = -1$ die Folge $\Delta F = -1$, bei $\Delta J = 0$ die Folge $\Delta F = 0$. Der Intensitätsunterschied gegenüber den anderen Komponenten ist dabei um so größer, je größer die $J$-Werte der betrachteten Terme sind. Bei den oben angegebenen vier Linien handelt es sich um Intensitätsunterschiede von etwa 10 : 1, wenigstens am Anfang der Folgen. Das Hyperfeinstrukturbild wird daher praktisch allein durch diese intensiven Komponenten gegeben. Es läßt sich leicht zeigen, daß — immer großes $J$ vorausgesetzt — eine solche Folge die Intervallregel für die $F$-Werte des größer aufspaltenden Zustandes genügend erfüllt, wenn nur dieser Zustand mindestens einen dreimal so großen Aufspaltungsfaktor hat wie der andere.

Seien $a'$ und $F'$ Aufspaltungsfaktor und maximale Gesamtquantenzahl des oberen, $a''$ und $F''$ die entsprechenden Größen des unteren Zustandes und sei etwa $a' > a''$. Dann ist das größte Intervall des oberen Terms $F' \cdot a'$, das des unteren Terms $F'' \cdot a''$. Die Abstände einer solchen intensiven Folge haben daher die Werte:

$$F' \cdot a' - F'' \cdot a'' = x$$
$$(F' - 1)\, a' - (F'' - 1)\, a'' = y$$
usw.

Im Falle $\Delta F = 0$ ergibt das Verhältnis:

$$\frac{x}{y} = \frac{F'(a' - a'')}{(F' - 1)(a' - a'')} = \frac{F'}{F' - 1},$$

d. h. die Komponenten $\Delta F = 0$ genügen *immer* der Intervallregel. Für $\Delta F = \pm 1$ wird:

$$\frac{x}{y} = \frac{F'a' - a'') \mp a''}{(F' - 1)(a' - a'') \mp a''} = \frac{F' \mp \dfrac{a''}{a' - a''}}{(F' - 1) \mp \dfrac{a''}{a' - a''}},$$

was für genügend große $J$-Werte und $\frac{a''}{a'} \leqq {}^1/_3$ mit genügender Näherung übergeht in:

$$\frac{x}{y} = \frac{F'}{F' - 1} \pm \frac{\dfrac{a''}{a' - a''}}{(F' - 1)^2} \sim \frac{F'}{F' - 1}.$$

Unter den obigen Bedingungen wird man daher bei Berücksichtigung der Intensitätsbevorzugung der Komponenten $\Delta F = +1$ für den Übergang $\Delta J = +1$ und der Komponenten $\Delta F = -1$ für den Übergang $\Delta J = -1$ höchstens bei den letzten Gliedern der Folgen meßbare Abweichungen

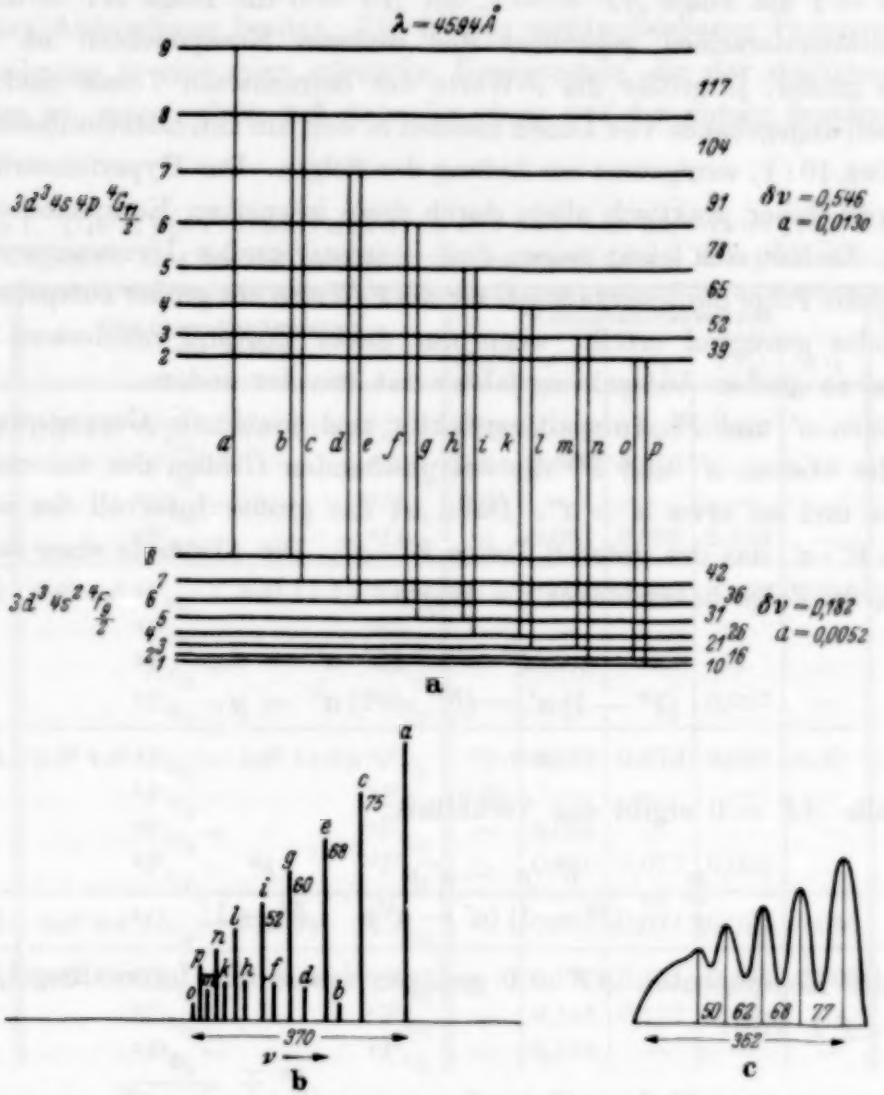



Fig. 1. Termschema, Aufspaltungsbild und beobachtete Struktur der Linie $\lambda = 4594$ Å.

von der Intervallregel finden[1]). Man kann also aus solchen Folgen mit um so größerer Sicherheit den Wert des mechanischen Kernmoments bestimmen, je größer die $J$-Werte des Übergangs sind. Allerdings läßt sich bei den engen V I-Strukturen nicht ohne weiteres feststellen, ob bei einer untersuchten

[1]) Die schwachen dazwischenliegenden Komponenten können allerdings bei geeigneter Lage bereits in der Mitte der Struktur kleine systematische Schwerpunktsverschiebungen der starken Komponenten bewirken.

Linie dieser Art beide Zustände meßbar aufspalten oder nur der eine. Um dies zu entscheiden, muß man die Lage der schwachen Komponenten sicherstellen, was unter günstigen Umständen möglich ist. Wenn z. B. bei einem Übergang $\Delta J = +1$ (siehe die Linie $\lambda = 4881$ Å) der obere Zustand den größeren $a$-Faktor hat, so gibt es eine schwache vorgelagerte Komponente, das erste Glied der Folge $\Delta F = 0$, das bei genügender Exposition und guter Auflösung zu finden sein sollte. Die anderen Komponenten $\Delta F = 0$, die zwischen den starken Gliedern der Folge $\Delta F = +1$ liegen, sind, wenn die Gesamtbreite eng ist, nicht zu sehen. Sie verursachen nur einen schwachen Untergrund, der nach dem Ende der Folge hin stärker wird und zur Verschmierung der Struktur führt (die Intensitäten der Folge $\Delta F = -1$ sind bei diesem Multiplettübergang verschwindend klein). Bei $\Delta J = -1$ (siehe die Linie $\lambda = 4594$ Å) liegt das erste Glied der Folge $\Delta F = 0$ zwischen den ersten Hauptkomponenten und wird neben diesen nicht zu sehen sein (hier haben die Glieder $\Delta F = +1$ verschwindend kleine Intensität). Man hat also bei solchen Übergängen keinen Anhaltspunkt dafür, ob beide Zustände aufspalten. Für die Übergänge $\Delta J = 0$ (siehe die Linie $\lambda = 4352$ Å) gilt Entsprechendes.

Auf Grund dieser Überlegungen kommt zur Sicherstellung des Vanadiumkernmoments wegen ihrer besonders großen $J$-Werte vor allem die Linie $\lambda = 4594$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{9/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4G_{11/2}$) in Frage. Fig. 1c zeigt das gefundene Aufspaltungsbild. Es konnten die ersten fünf Komponenten und die Gesamtbreite einwandfrei gemessen werden. Eine schwache vorgelagerte Komponente existiert nicht. Das Intervallverhältnis der gemessenen Komponenten entspricht sehr genau dem Verhältnis der $F$-Werte des oberen Zustandes[1]) für $I = {}^7/_2$. Die daraus extrapolierte Gesamtbreite stimmt mit der gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der Wert $I = {}^9/_2$, für den zwar die Intervallregel auch noch genähert — allerdings wesentlich schlechter als für $I = {}^7/_2$ — erfüllt ist, scheidet mit Sicherheit aus, da ihm wegen der dann zu erwartenden zehnfachen Aufspaltung der Terme eine Gesamtbreite der Linie entsprechen würde, die um 0,05 $cm^{-1}$ größer sein müßte, als die beobachtete Breite[2]). *Der Wert $I = {}^5/_2$ kommt auf Grund der Messungen unter keinen Umständen in Frage.*

Es läßt sich aus der Struktur dieser Linie nicht entscheiden, ob auch der untere Zustand aufspaltet. Wie aus der Analyse von $\lambda = 4881$ Å hervor-

[1]) Dieser sollte erwartungsgemäß in erster Linie aufspalten, da er einer Elektronenkonfiguration entspricht, die ein unabgesättigtes $s$-Elektron besitzt. — [2]) Während isolierte Komponenten auf einige Tausendstel $cm^{-1}$ genau gemessen werden können, läßt sich der Abfall am Ende einer unaufgelösten Struktur nur auf etwa 0,01 $cm^{-1}$ festlegen.

geht, besitzt aber der $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{9/2}$-Zustand eine Aufspaltung, die in den Fig. 1a und 1b benutzt ist, um Termschema und Aufspaltungsbild dieses Übergangs darzustellen.

Auch die Linie $\lambda = 4379$ Å ($3\,d^4\,4\,s\,{}^6D_{9/2} - 3\,d^4\,4\,p\,{}^6F_{11/2}$) bestätigt den Wert $I = {}^7/_2$. Nur für diesen Wert paßt das Intervallverhältnis der

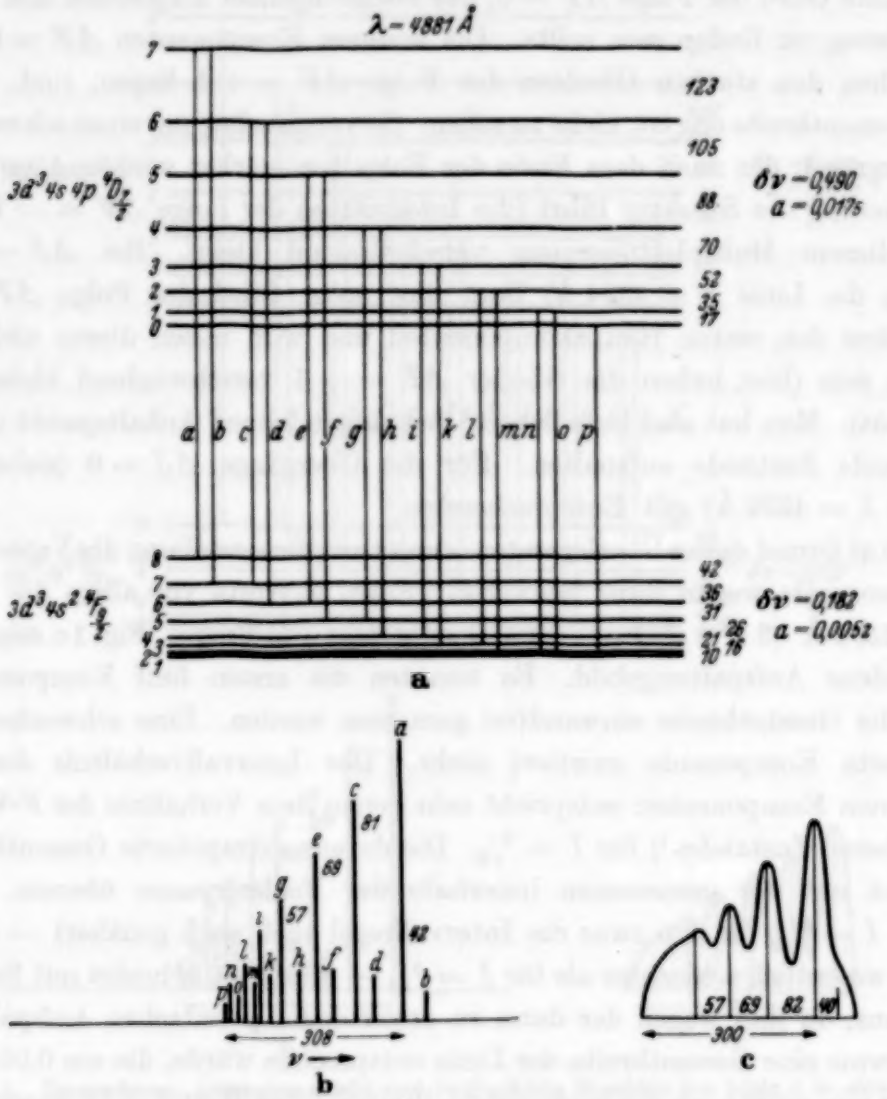



Fig. 2. Termschema, Aufspaltungsbild und beobachtete Struktur der Linie $\lambda = 4881$ Å.

gemessenen Komponenten angenähert zur gefundenen Gesamtbreite. Obwohl keine schwachen Komponenten neben den starken zu sehen sind, möchten wir glauben, daß bei diesem Übergang ebenfalls beide Multiplettterme aufspalten, da der kleinste bei ihm meßbare Abstand 0,061 $cm^{-1}$ beträgt, während wir bei der benachbarten Linie $\lambda = 4330$ Å noch den Abstand 0,050 $cm^{-1}$ auflösen konnten; es liegt also augenscheinlich eine Ver-

schmierung durch schwächere dazwischenliegende Komponenten vor. Wir möchten aber, da wir keine anderen Kombinationen mit diesen Multiplettermen untersuchen konnten, die uns quantitative Aussagen über die $a$-Faktoren beider Terme hätten geben können, über die mutmaßlichen Aufspaltungen nichts aussagen.

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Übergängen hat die Linie $\lambda = 4881$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{9/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4D_{7/2}$) — bei stark exponierten Aufnahmen deutlich sichtbar — am kurzwelligen Anfang der Struktur eine schwache vorgelagerte Komponente (siehe Fig. 2c). Es konnten außer dieser die ersten vier Komponenten der Folge $\Delta F = +1$ und die Gesamtbreite gemessen werden. Das Intervallverhältnis der starken Komponenten geht für $I = {}^7/_2$ — und nur für diesen Wert — sehr genähert proportional mit den $F$-Werten des oberen Zustandes. Die Tatsache, daß bei diesem Übergang, für den wegen seiner Lage im Grün-Blauen von allen untersuchten Linien der Fabry-Perot die größte Auflösung besitzt, nur vier Komponenten aufgelöst werden konnten, zeigt zusammen mit der vorgelagerten Komponente, daß *beide* Multipletterme aufspalten. Der Abstand $\Delta\nu_0$ in Tabelle 1 gibt unmittelbar das größte Intervall des unteren Zustandes. Die Lage der schwachen Komponente ist nicht sehr genau festzulegen, da sie nicht völlig von der starken Nachbarkomponente getrennt ist. Fig. 2a zeigt das Hyperfeinstrukturtermschema, Fig. 2b das daraus konstruierte Aufspaltungsbild, das mit dem gefundenen ausgezeichnet übereinstimmt. Der Vergleich der beiden Linien $\lambda = 4881$ Å und $\lambda = 4594$ Å (siehe Fig. 2b und 1b) läßt deutlich erkennen, warum bei der ersteren, die doch im günstigeren Auflösungsbereich des Fabry-Perot liegt, nur vier Komponenten zu beobachten sind, während man bei der letzteren fünf vermessen kann: bei $\lambda = 4881$ Å sind die Komponenten der Folge $\Delta F = 0$ den Komponenten der Folge $\Delta F = +1$ jeweils vorgelagert und erreichen bereits beim vierten Glied angenähert die Hälfte der Intensität der entsprechenden starken Komponente; bei $\lambda = 4594$ Å dagegen tritt das erste Glied von $\Delta F = 0$ zwischen der zweiten und dritten Komponente der Folge $\Delta F = -1$ auf und erreicht die halbe Intensität der starken Folge erst beim sechsten Glied.

Die vierte Linie mit großen $J$-Werten, die genügend Struktur besitzt, nämlich $\lambda = 4352$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{9/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4F_{9/2}$) wird partiell von der starken Eisenlinie $\lambda = 4352{,}737$ Å überdeckt, so daß das erste Intervall und die Gesamtbreite etwas unsicher sind. Auch sie bestätigt den Wert $I = {}^7/_2$ und die Aufspaltung des $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{9/2}$-Terms.

Von allen untersuchten Linien hat $\lambda = 4851$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4D_{1/2}$) die klarste Struktur, nämlich vier sehr gut getrennte

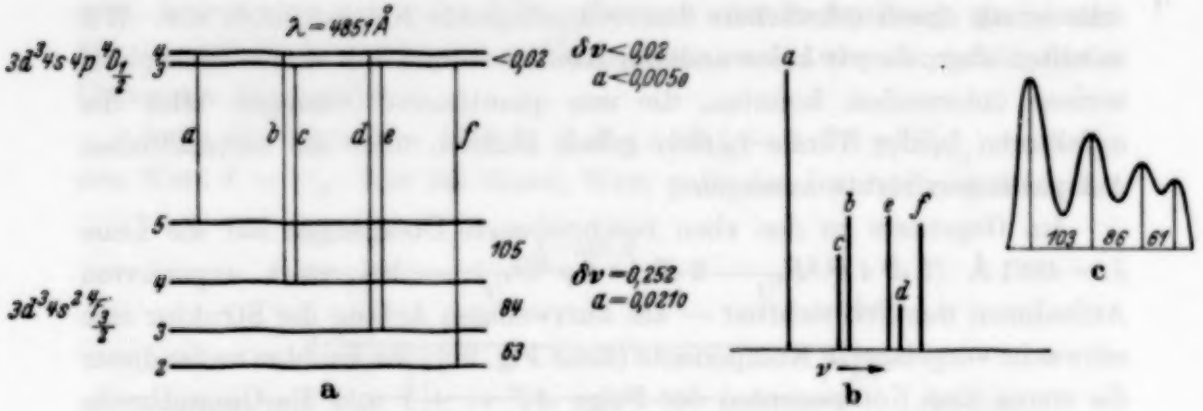



Fig. 3.

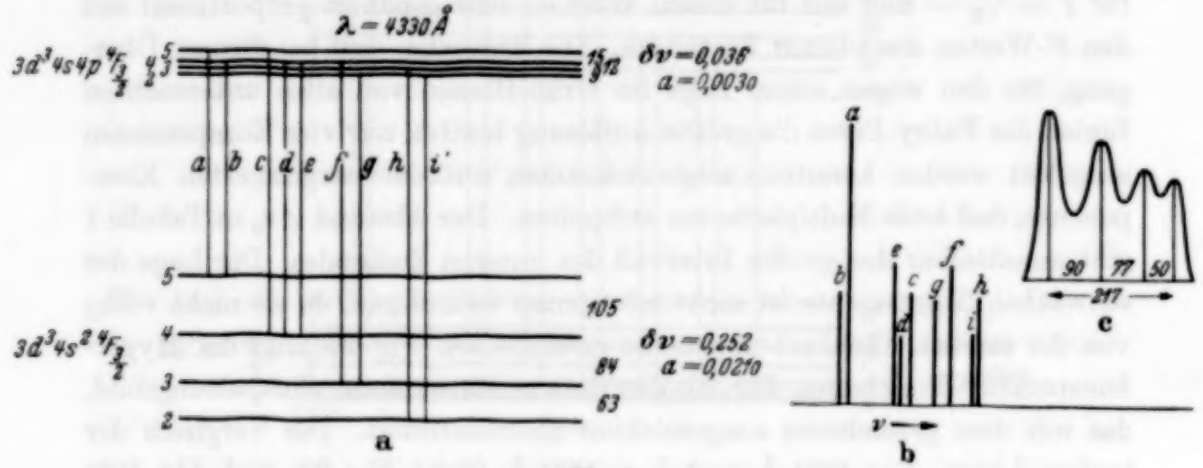



Fig. 4.

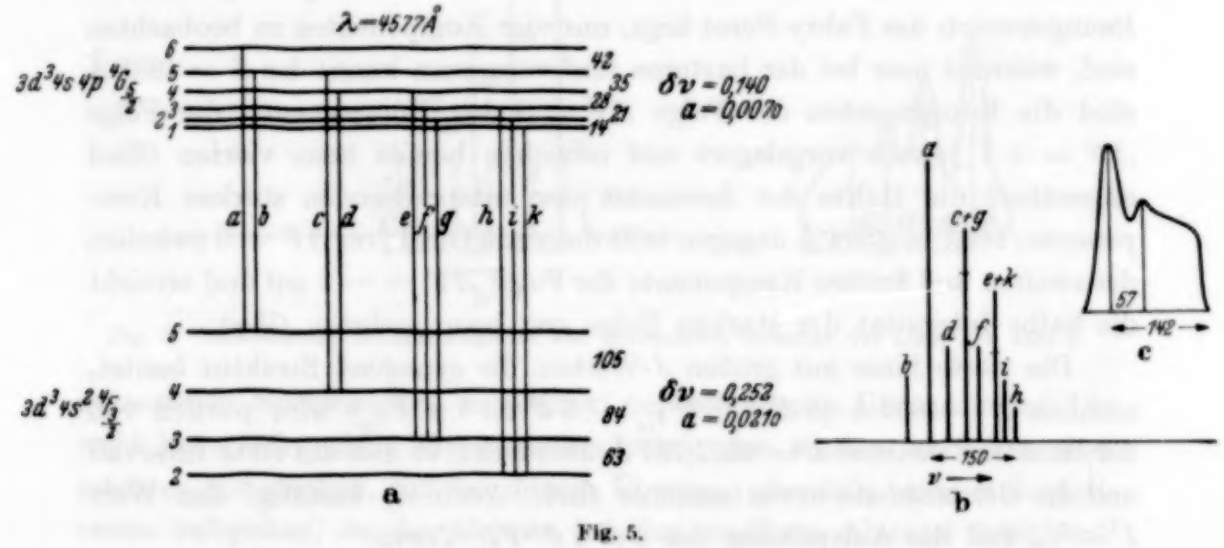



Fig. 5.

**Termschemata, Aufspaltungsbilder und beobachtete Strukturen der Linien $\lambda = 4851$ Å, $\lambda = 4330$ Å und $\lambda = 4577$ Å, die alle drei den unteren Zustand $3d^3 4s^2\ {}^4F_{3/2}$ gemeinsam haben.**

Komponenten (siehe Fig. 3c). Auf Grund dieses Aussehens ist der $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2}$-Zustand wesentlich für die Struktur verantwortlich zu machen. Ob der $3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4D_{1/2}$-Term überhaupt aufspaltet, läßt sich nicht feststellen. Die Breite der einzelnen Komponenten der Linie, an denen keine Unsymmetrien zu beobachten sind, schließt eine Aufspaltung des oberen Zustandes von mehr als 0,02 $cm^{-1}$ aus. Auf Grund der Analyse der Linie $\lambda = 4330$ Å, die nachfolgend besprochen wird, möchten wir die an $\lambda = 4851$ Å gemessenen Abstände als die Intervalle des $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2}$-Terms ansehen. Eine schwache Aufspaltung des oberen Zustandes würde diese Werte etwas vergrößern oder verkleinern, je nachdem dessen Termanordnung normal oder verkehrt ist.

Ebenfalls vierfache Struktur hat $\lambda = 4330$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4F_{3/2}$). Ihr Aufspaltungsbild ist in Fig. 4c gezeichnet. Da der untere Zustand dieses Übergangs derselbe ist wie bei $\lambda = 4851$ Å, so muß aus den kleineren Abständen, die gegenüber jener Linie gemessen wurden, geschlossen werden, daß hier auch der obere Zustand aufspaltet, obwohl an dieser Linie ebenfalls keine Unsymmetrien der Komponenten zu beobachten waren. Die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Aufspaltungsbild wird erreicht, wenn man die in Fig. 4a eingetragenen Werte benutzt (siehe Fig. 4b). Das sind für den $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2}$-Term sehr genau die aus $\lambda = 4851$ Å gefundenen Termaufspaltungen, wodurch die oben getroffene Wahl des $a$-Faktors dieses Terms gerechtfertigt wird[1]).

Die dritte beobachtete Kombination mit dem $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2}$-Term ist $\lambda = 4577$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{3/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4G_{5/2}$). Ihr Aufspaltungsbild ist noch enger als das der vorher besprochenen Linie (siehe Fig. 5c), was darauf hindeutet, daß der obere Zustand dieses Übergangs relativ zum unteren schon beträchtlich aufspaltet. Das in Fig. 5a gezeichnete Termschema ist ungenauer als die bisher angegebenen, da die Struktur der Linie nur noch schwach gegliedert ist und deshalb weniger Anhaltspunkte zur genauen Bestimmung der Komponentenlagen gibt.

Von den übrigen analysierten Linien sind noch die beiden Übergänge $\lambda = 4580$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{5/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4G_{7/2}$) und $\lambda = 4332$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{5/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4F_{5/2}$) bemerkenswert. Wie Fig. 6c und Fig. 7c zeigen, bestehen sie aus je zwei nicht völlig getrennten, ziemlich breiten Komponenten, von

[1]) Es könnte scheinen, als ob in der Konstruktion der Fig. 4b eine große Willkür läge. Wie man sich leicht überzeugt, ist aber die Lage der einzelnen Komponenten sehr empfindlich auf die angenommenen Termaufspaltungen. Dadurch, daß die Schwerpunkte der vier resultierenden Komponenten, ihre Breite und die Gesamtbreite der Struktur festliegt, ist der Spielraum in der Wahl der $a$-Faktoren nur äußerst gering.

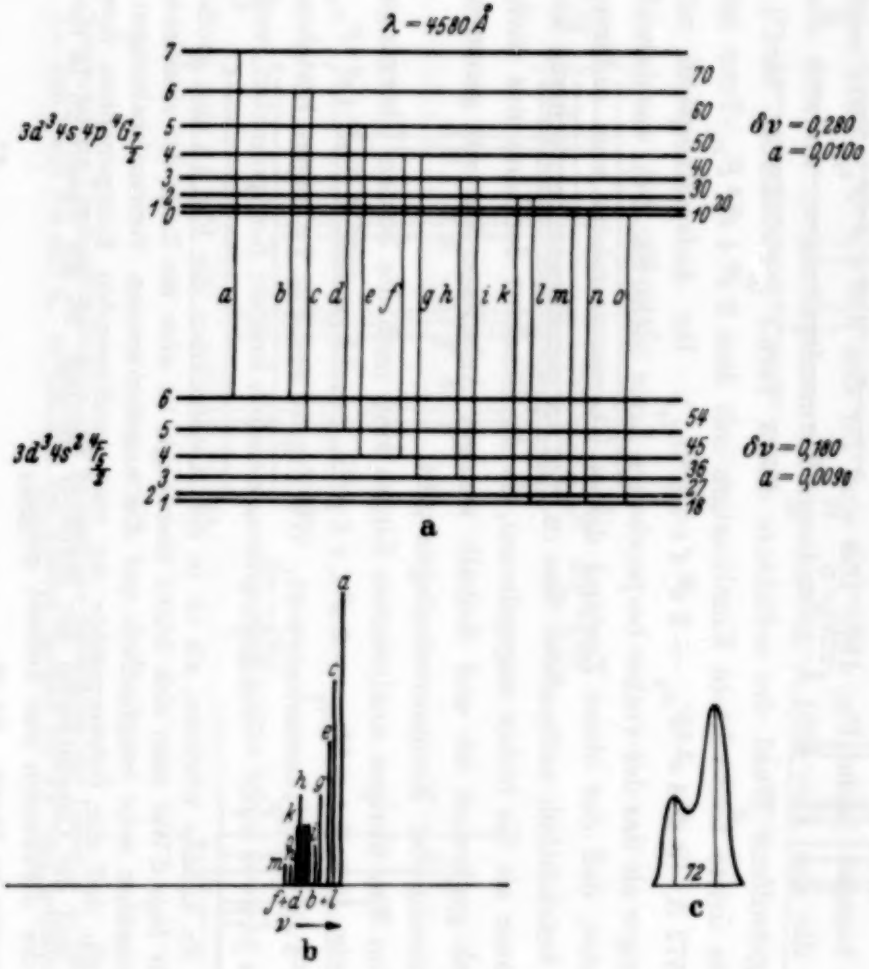



Fig. 6.

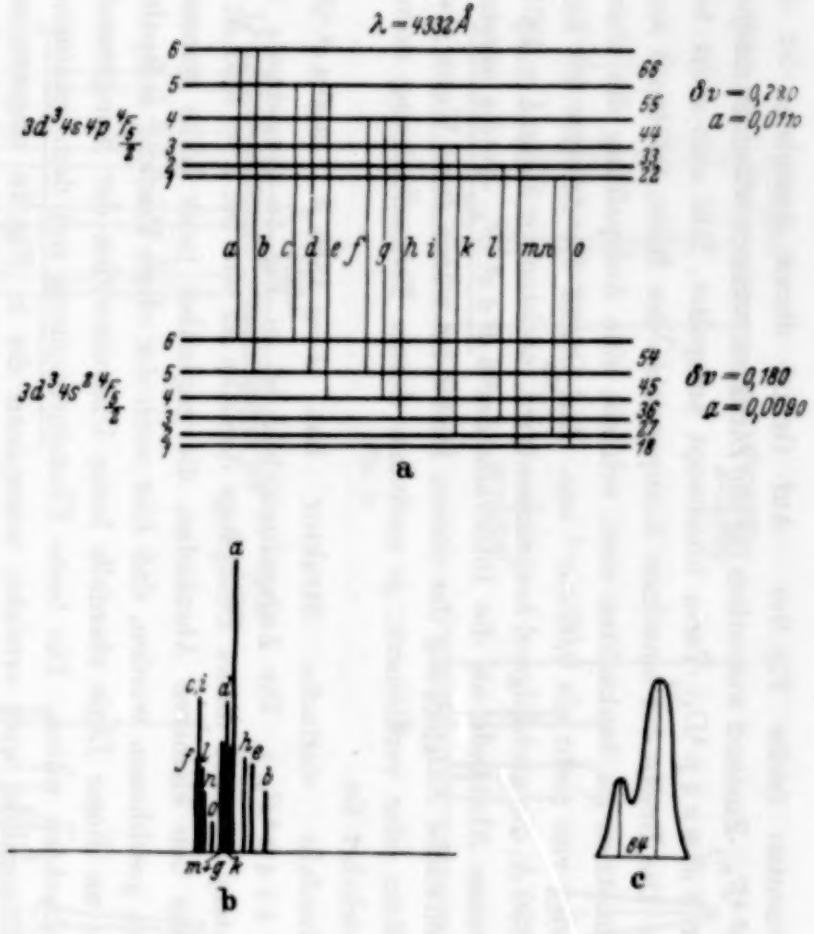



Fig. 7.

Termschemata, Aufspaltungsbilder und beobachtete Strukturen der beiden auf dem $3d^3\,4s^2\,{}^4F_{9/2}$-Zustand endigenden Linien $\lambda = 4580$ Å und $\lambda = 4332$ Å.

denen die kurzwellige etwa doppelt so intensiv ist wie die langwellige. Fig. 6a, b und Fig. 7a, b lassen erkennen, wie die jeweils vierzehn Komponenten, die auf Grund des Termschemas zu erwarten sind, sich wegen der angenäherten Gleichheit der Aufspaltungen der oberen und unteren Terme überlagern. Auch hier ist die Wahl der $a$-Faktoren nur innerhalb ganz enger Grenzen möglich. Die dritte Linie, die zum $3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{5/2}$-Zustand geht, $\lambda = 4865$ Å ($3\,d^3\,4\,s^2\,{}^4F_{5/2} - 3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4D_{3/2}$) ist fast gar nicht ge-

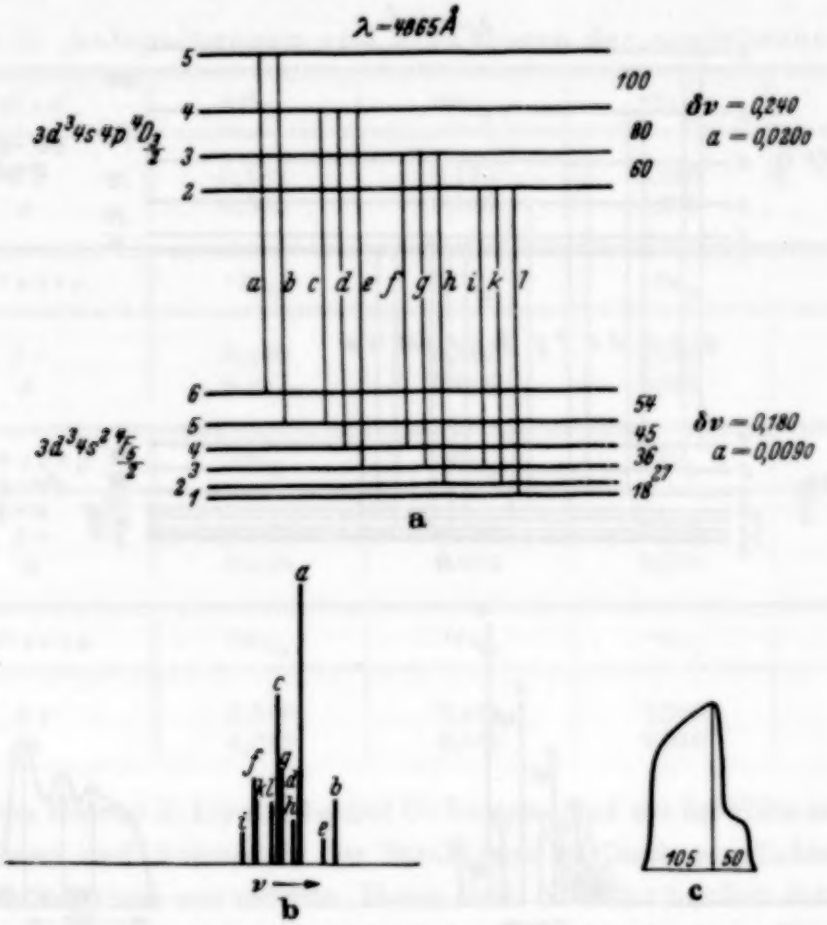



Fig. 8. Termschema, Aufspaltungsbild und beobachtete Struktur der Linie $\lambda = 4865$ Å.

gliedert (siehe Fig. 8c). Bei ihr spaltet der obere Zustand fast doppelt so stark auf wie der untere. Die in Fig. 8a angegebenen Termabstände sind ungenauer als die der beiden vorher besprochenen Übergänge.

Schließlich ist in Fig. 9 noch Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4875$ Å angegeben, bei der die Strukturierung noch relativ deutlich heraustritt, so daß auch die daraus bestimmten $a$-Faktoren mit nur geringen Fehlern behaftet sein sollten. Die beiden anderen Linien, die mit dieser den unteren Zustand gemeinsam haben, $\lambda = 4586$ Å und $\lambda = 4341$ Å,

sind strukturlos. Es konnten nur ihre Gesamtaufspaltungen und bei $\lambda = 4341$ Å eine schwache vorgelagerte Komponente gemessen werden.

Die Linien des letzten Multipletts in Tabelle 1 waren nur mit ungekühlter Hohlkathode in genügender Intensität zu erhalten. Ihre Komponenten sind daher nicht mit der Genauigkeit zu messen gewesen wie die der bisher besprochenen Übergänge. Dies gilt vor allem für die beiden letzten Komponenten der Linie $\lambda = 4670$ Å ($3d^4\,4s\,{}^4D_{7/2} - {}^4P_{5/2}$), die nicht

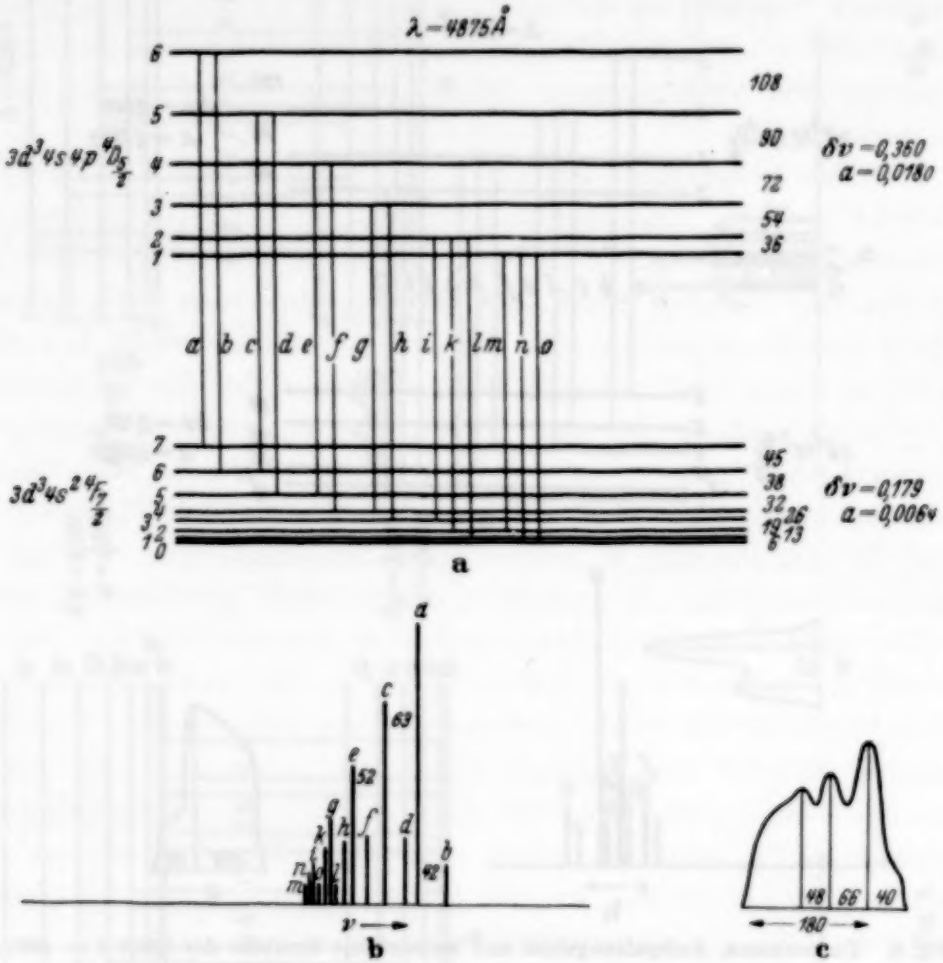



Fig. 9. Termschema, Aufspaltungsbild und beobachtete Struktur der Linie $\lambda = 4875$ Å.

sicher getrennt werden konnten; wir haben deshalb dieses Intervall in Tabelle 1 nicht angegeben. Ob der $3d^4\,4s\,{}^4D$-Zustand meßbar aufspaltet, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Wenn er eine Aufspaltung hat, so sollte sie recht klein sein.

In Tabelle 2 sind die Gesamtaufspaltungen und die $a$-Faktoren der analysierten Terme zusammengestellt. Bis auf die $3d^3\,4s\,4p\,{}^4D$-Zustände haben alle Multiplettterme $a$-Faktoren, die für die verschiedenen $J$-Werte

einen plausiblen Gang zeigen. Nur an den $3\,d^3\,4\,s\,4\,p\,{}^4D$-Termen tritt eine Anomalie auf: die $a$-Faktoren steigen mit abnehmendem $J$ schwach an (was bei der Unsicherheit der Aufspaltung der beiden mittleren Terme auch ein Konstantbleiben bedeuten kann) und fallen dann beim ${}^4D_{1/2}$-Zustand plötzlich auf unmeßbar kleinen Wert ab. Dasselbe Verhalten konnten wir bereits bei den $3\,d^7\,4\,s\,4\,p\,{}^6F$-Termen des Kobalt-I-Spektrums beobachten[1]).

Tabelle 2. Aufspaltungen und $a$-Faktoren der analytischen Terme.

| $3\,d^3\,4\,s^2$ | ${}^4F_{9/2}$ | ${}^4F_{7/2}$ | ${}^4F_{5/2}$ | ${}^4F_{3/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\delta\,\nu$ | 0,182 | 0,179 | 0,180 | 0,252 |
| $a$ | 0,005 | 0,006 | 0,009 | 0,021 |

| $3\,d^3\,4\,s\,4\,p$ | ${}^4D_{7/2}$ | ${}^4D_{5/2}$ | ${}^4D_{3/2}$ | ${}^4D_{1/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\delta\,\nu$ | 0,490 | 0,360 | 0,240 | — |
| $a$ | $0{,}017_5$ | 0,018 | 0,020 | — |

| $3\,d^3\,4\,s\,4\,p$ | ${}^4F_{9/2}$ | ${}^4F_{7/2}$ | ${}^4F_{5/2}$ | ${}^4F_{3/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\delta\,\nu$ | 0,533 | 0,392 | 0,220 | 0,036 |
| $a$ | 0,015 | 0,014 | 0,011 | 0,003 |

| $3\,d^3\,4\,s\,4\,p$ | ${}^4G_{11/2}$ | ${}^4G_{9/2}$ | ${}^4G_{7/2}$ | ${}^4G_{5/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\delta\,\nu$ | 0,546 | 0,441 | 0,280 | 0,140 |
| $a$ | 0,013 | 0,012 | 0,010 | 0,007 |

Den Herren J. Lyshede und O. Larsen sind wir für Hilfe beim Photographieren und Ausmessen der Strukturen zu Dank verpflichtet.

Der eine von uns möchte Herrn Prof. N. Bohr herzlich dafür danken, daß er ihm wiederum ermöglicht hat, für die Dauer dieser Untersuchung in seinem Institut zu arbeiten.

[1]) H. Kopfermann u. E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **94**, 58, 1935.

# Berechnung der Konstanten des Methanmoleküls.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. — (Eingegangen am 4. Dezember 1935.)

Zur Berechnung der Konstanten des $CH_4$-Moleküls wird eine Methode angegeben. Innerhalb des Protonentetraeders werden $C^{4-}$-, außerhalb dagegen Ne-Eigenfunktionen benutzt. Die Polarisationsenergie im inhomogenen Felde der Protonen wird ebenfalls berücksichtigt. Daraus erhält man den C-H-Abstand um 2,1% zu klein im Verhältnis zu dem von Mecke gefundenen Wert und die berechnete Energie um 12,5% ebenfalls zu klein. Dieselbe kann man aber nur mit Hilfe eines Kreisprozesses mit der Erfahrung vergleichen, indem nicht alle eingehenden Energiewerte genügend bekannt sind. Die Stabilität des Modells wird besprochen und es wird gezeigt, daß sie auch bei Deformationen des Protonentetraeders erhalten bleibt. Drei Eigenfrequenzen werden ebenfalls berechnet und in genügender Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Die Genauigkeit der Methode wird besprochen und es werden für den zu kleinen Energiewert die fehlenden höheren Näherungen der Polarisationsenergie verantwortlich gemacht, dieselben sind aber wegen Konvergenzschwierigkeiten nicht berechenbar. In die Rechnung wurden gar keine willkürlichen Konstanten eingeführt.

*Einleitung.* Die Berechnung von Konstanten der Molekeln ist bis jetzt nur in den einfachsten Fällen gelungen. Außer der Wasserstoffmolekel [1]), bei der man die Eigenfunktionen der zwei Elektronen in genügender Näherung wellenmechanisch berechnen kann, liegen nur Berechnungen der Halogensäuren [2]) vor. Die theoretische Behandlung der letzteren ist darum verhältnismäßig einfach, weil man von einem kugelsymmetrischen Halogenion ausgehen kann, das im inhomogenen Felde eines Protons, welches in die Elektronenwolke des negativen Ions eindringt, polarisiert wird. Mehratomige Moleküle sind bis jetzt überhaupt nicht berechnet. Der nächstfolgende theoretisch einfachste Fall ist der des Methans. Die vier Protonen in dem letzteren Molekül umgeben das zentrale Ion tetraedersymmetrisch, was schon kaum von einer kugelsymmetrischen Anordnung abweicht, die noch vorhandene Abweichung der Verteilung der Protonen von einer Kugelsymmetrie kann man dann als Störung betrachten, die, wie wir zeigen werden, im Verhältnis zu den übrigen Energien klein ist. Ziel dieser Arbeit ist darum, die Konstanten und die Stabilität des Methans ohne Einführung von willkürlichen Zahlenangaben zu berechnen.

---

[1]) E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — [2]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 259, 1932; P. Gombás u. Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **92**, 375, 1934.

Das ultrarote[1]) und das Raman-Spektrum[2]) des Methans, das Rotationsschwingungsspektrum[3]), die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, die Kombinationsfrequenzen und ähnliche Fragen sind theoretisch[4]) und experimentell weitgehend untersucht. Über die Dynamik des Moleküls ist dagegen noch kaum etwas bekannt.

*§ 1. Die Wahl der Eigenfunktionen.* Nach Analogie der theoretischen Behandlung der Salzsäuremolekel wäre es am einfachsten, beim Methan von dem vierfach negativen Kohlenstoffion auszugehen; in die Wolke desselben die vier Protonen einzusetzen, und dann das hierbei auftretende Minimum der elektrostatischen und der Polarisationsenergie aufzusuchen. Bei den Wasserstoffhalogeniden ist die analoge Methode mit einem Proton auch ohne Bedenken anwendbar, weil das einfach negative Halogenion eine theoretisch gut definierte Polarisierbarkeit hat. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse beim vierfach negativen Kohlenstoffion. Die Polarisierbarkeit des letzteren hat zwar Pauling[5]) halbempirisch berechnet, doch ist die dafür erhaltene Polarisierbarkeit so groß, nämlich $2127 \cdot 10^{-24}$ CGS, daß man mit deren Hilfe physikalisch ganz unmöglich große Polarisationsenergien erhalten würde, was auch schon darum nicht als erste Näherung brauchbar ist, weil, wenn die Polarisationsenergie sehr groß wird, derselben auch sehr große Deformationen der Ladungswolke entsprechen, der zufolge die elektrostatische und die Fermi-Energie der Elektronenwolke stark verändert wird. Diese Änderung ist aber nicht berechenbar. Außerdem ist die Polarisierbarkeit von $C^{4-}$ nur von rein theoretischem Interesse, weil ja die höheren Elektronaffinitätsenergien alle negativ sind und das $C^{4-}$ darum überhaupt nicht existenzfähig ist. Es ist eben deswegen unbedingt notwendig, in nullter Näherung von einem solchen Modell auszugehen, bei dem die Polarisationsenergie im Verhältnis zu den übrigen auftretenden Energien klein wird.

Wir benutzen darum innerhalb der das Protonentetraeder enthaltenden Kugelfläche Eigenfunktionen des vierfach negativen Kohlenstoffions,

---

[1]) W. W. Coblentz, Invest. of infrared Spectra. I. S. 43, 1906; J. W. Ellis, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 202, 1927; J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925. — [2]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929; J. C. McLennan, H. D. Smith u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy Soc. Canada **23**, 279, 1929; P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929. — [3]) D. M. Dennison u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **36**, 1451, 1930; J. G. Moorhead, Phys. Rev. **39**, 83, 1932; W. V. Norris u. H. J. Unger, Phys. Rev. **43**, 467, 1933; H. Wedder u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **86**, 137, 1933; D. M. Dennison u. M. Johnston, Phys. Rev. **47**, 93, 1935. — [4]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; W. Elert, ZS. f. Phys. **51**, 6, 1928; H. A. Jahn, Ann. d. Phys. **23**, 529, 1934. — [5]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

außerhalb dagegen die des Neons. Damit erreichen wir, daß die elektrostatische Wirkung der Protonen auf die Elektronenwolke bereits in nullter Näherung berücksichtigt ist. Dies Modell entspricht zugleich einem Übergang zwischen homöopolarer und Ionenbindung; da im äußeren Gebiet die Wolke elektrostatisch auch zu den Protonen gebunden ist.

Die Eigenfunktionen berechnen wir nach der von Slater[1]) angegebenen Methode. Danach folgt für den radialen Teil der Eigenfunktionen für $C^{4-}$

$$\left.\begin{array}{ll} 1s & \psi = e^{-5{,}70\,r}, \\ 2s, 2p & \psi = r\,e^{-0{,}925\,r} \end{array}\right\}$$

und für Ne

$$\left.\begin{array}{ll} 1s & \psi = e^{-9{,}70\,r}, \\ 2s, 2p & \psi = r\,e^{-2{,}925\,r}. \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Der radiale Teil der Eigenfunktion ist in der Slaterschen Näherung ür $s$- und $p$-Elektronen nicht verschieden. Damit haben wir das innere Maximum der zwei $2s$-Eigenfunktionen vernachlässigt. Da dies aber immer weit innerhalb des Protonentetraeders liegen wird, so ist das bezüglich unserer numerischen Resultate von ganz untergeordneter Bedeutung. Die Ladungswolke der zwei $1s$-Elektronen wird immer fast ganz innerhalb des Protonentetraeders liegen, so daß wir für sie einfach die auf Eins normierte Eigenfunktion vom $C^{4-}$ benutzen. Bei den Eigenfunktionen der von den $2s$- und $2p$-Elektronen aufgebauten Achtergruppe haben wir noch zwei Konstanten zur Verfügung, die Normierungsfaktoren der $C^{4-}$- und der Ne-Eigenfunktionen. Das Verhältnis derselben können wir so wählen, daß wir an der die Protonen enthaltenden Kugelfläche

$$C_1\,\psi_{C^{4-}} = C_2\,\psi_{Ne} \qquad (2)$$

setzen. Außerdem können wir noch eine Konstante so festlegen, daß im inneren und äußeren Gebiet zusammen die Ladungsdichte von acht Elektronen verteilt ist. Die so berechneten Normierungsfaktoren für verschiedene Halbmesser der Kugelfläche haben wir in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Definition von $A$ ist:

$$|\psi_{C^{4-}}(R)|^2 = A(R)\,|\psi_{Ne}(R)|^2 \qquad (3)$$

und die von $C$

$$4\pi C\left\{\int_0^R |\psi_{C^{4-}}(r)|^2 r^2\,dr + A\int_R^\infty |\psi_{Ne}(r)|^2 r^2\,dr\right\} = 8. \qquad (4)$$

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930. Die ebenfalls von Slater angegebene noch genauere Methode (Phys. Rev. **42**, 33, 1932) ist in unserem Falle nicht anwendbar, weil die Berechnung der $C^{4-}$-Eigenfunktionen sehr ungewisse Extrapolationen notwendig machen würde.

Tabelle 1.

| $R$ | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 850 | 1261 | 1970 | 2860 | 4294 | 6490 | 9701 | 14 650 | 21 870 | 32 970 |
| $C$ | 0,2502 | 0,2242 | 0,1999 | 0,1830 | 0,1679 | 0,1551 | 0,1447 | 0,1350 | 0,1280 | 0,1215 |

In Fig. 1 sind die auf Eins normierten $C^{4-}$- und Ne-Eigenfunktionen der äußeren Achterschale eingezeichnet. Daraus ist zu ersehen, daß bei der gemessenen Kerndistanz die $C^{4-}$-Eigenfunktion noch vor, die Ne-Eigenfunktion dagegen schon nach ihrem Maximum ist. Wenn wir also bei entsprechender Wahl der Konstanten die zwei Eigenfunktionen in dieser Umgebung einander anpassen, so werden die Protonen im Dichtemaximum liegen, was insofern von Bedeutung ist, als infolge der polarisierenden Wirkung der Protonen diese in einem Dichtemaximum liegen müssen, was hier also schon in nullter Näherung erreicht ist. Es ist dagegen nicht möglich, die Eigenfunktionen so zu wählen, daß wir auch

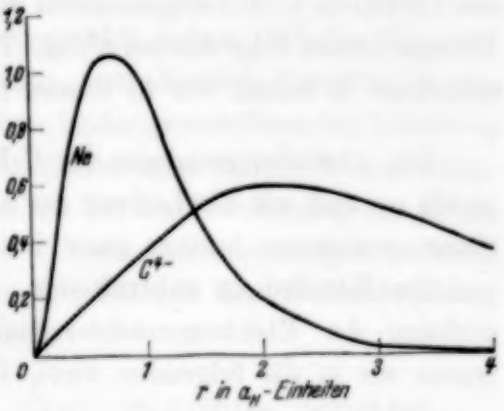



Fig. 1. Die radialen Eigenfunktionen der Achterschale des $C^{4-}$ und des Neons auf Eins normiert in der Slaterschen Näherung.

$$C_1\left(\frac{\partial \psi_{C^{4-}}(r)}{\partial r}\right)_{r=R} = C_2\left(\frac{\partial \psi_{Ne}(r)}{\partial r}\right)_{r=R} \tag{5}$$

haben könnten. Das hängt mit dem einfachen Ansatz (1) für die Eigenfunktionen zusammen, da wir nicht noch eine Konstante zur Erfüllung von (5) haben. Da die $C^{4-}$-Eigenfunktionen nur an der Kugelfläche und nicht im Unendlichen eine Grenzbedingung zu erfüllen haben, so hätte tatsächlich die entsprechende Differentialgleichung der Eigenfunktionen noch eine Lösung, da aber die Abschirmungszahlen halbempirisch nur für diese Lösung bekannt sind, die wir für normale Atome oder Ionen benutzen, so wollen wir uns mit (1) begnügen. Die Nichterfüllung der Bedingung (5) ist darum von keiner großen Bedeutung, weil die trennende Kugelfläche sowieso nur eine mathematische Abstraktion ist, in Wirklichkeit werden die Protonen eben dort die Dichteverteilung so stark beeinflussen, daß auf ihr die nullte Näherung den wirklichen Verhältnissen am wenigsten entspricht.

*§ 2. Die Berechnung der Energie.* Der Abstoßung der Protonen entspricht die Energie

$$U_1 = \frac{3}{R \sin \frac{\alpha}{2}}, \tag{6}$$

wo $\alpha = 109^0\,28'$ der Tetraederwinkel ist. Wir benutzen überall in dieser Arbeit Hartreesche atomare Einheiten, also als Ladungseinheit die Ladung des Elektrons $e$, als Längeneinheit den Bohrschen Wasserstoffradius $a_H$, als Energieeinheit folgt daraus $e^2/a_H$. Die numerischen Werte von (6) für verschiedene $R$ haben wir in diesen Einheiten in die Tabelle 3 eingetragen.

Die Abstoßungsenergie des C-Kerns auf die Protonen berechnen wir gleich so, daß wir die Ladung der zwei 1 $s$-Elektronen, die im praktischen Sinne genommen immer ganz innerhalb des Protonentetraeders liegen, von der Kernladung subtrahieren. Dazu kommt jetzt noch die Wechselwirkung der Elektronenachterschale mit den Protonen. Die Energien fassen wir in die folgenden zwei Glieder zusammen:

$$U_3 = 4 \frac{4 - \int_0^R f(r)\,\mathrm{d}r}{R} \tag{7}$$

und

$$U_4 = -\int_R^\infty \frac{f(r)\,\mathrm{d}r}{r}, \tag{8}$$

wo im inneren Gebiet

$$f(r) = 4\pi C(R) \left|\psi_{C^{4-}}(r)\right|^2 r^2 \tag{9}$$

und im äußeren

$$f(r) = 4\pi C(R) A(R) \left|\psi_{Ne}(r)\right|^2 r^2 \tag{10}$$

ist. $U_3$ ist immer negativ, $U_4$ dagegen nur dann, wenn das Integral größer als 4 ist, das ist aber für die in Tabelle 3 angegebenen Halbmesser der Kugelfläche immer der Fall, was auch so sein muß, weil die gegenseitige Abstoßung der Protonen von einer Anziehung der Elektronenwolke kompensiert wird, die Protonen können also nicht so tief in die Wolke eindringen, daß im äußeren Gebiet 4 Elektronenladungen verteilt sein könnten. Die negative Elektrizitätsmenge im inneren Gebiet in Einheiten von Elektronenladungen ausgedrückt ist in die Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2.

| $R$ | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,3 | 2,4 | 2,5 | 2,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E$ | 5,288 | 5,536 | 5,677 | 5,898 | 6,068 | 6,215 | 6,365 | 6,463 | 6,573 | 6,740 |

wo

$$E(R) = C(R)\,4\pi \int_0^R |\psi_{C^{4-}}(r)|^2 r^2\,dr \tag{11}$$

ist.

Da wir die Normierungsfaktoren so gewählt haben, daß die $C^{4-}$- und Ne-Eigenfunktionen an der die Protonen enthaltenden Kugelfläche ineinander übergehen, so ändert sich die ganze Ladungsverteilung bei Näherung und Entfernung der Protonen, weil jeder Kerndistanz andere Normierungsfaktoren entsprechen. Daraus folgt, daß wir bei der Berechnung des (negativen) Energieminimums noch weitere Glieder berücksichtigen müssen.

Erstens wollen wir die elektrostatische Energie der Wechselwirkung von Kern und Wolke in Betracht ziehen:

$$U_4 = -4\left\{\int_0^R \frac{4\pi C(R)|\psi_{C^{4-}}(r)|^2 r^2\,dr}{r} + \int_R^\infty \frac{4\pi C(R)A(R)|\psi_{Ne}(r)|^2 r^2\,dr}{r}\right\}. \tag{12}$$

Die zwei 1 $s$-Elektronen betrachten wir wieder so, als ob sie mit dem Kern zusammenfallen würden.

Zweitens berechnen wir die potentielle Energie der Dichteverteilung in der Achterschale auf sich selbst:

$$W_5 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left\{\frac{\int_0^\varrho f(r)\,dr}{\varrho} + \int_\varrho^\infty \frac{f(r)\,dr}{r}\right\} f(\varrho)\,d\varrho, \tag{13}$$

wo für $f(r)$ und $f(\varrho)$ im inneren Gebiet (9) und im äußeren (10) einzusetzen ist. Bei der Herleitung von (13) haben wir die ganze elektrische Ladung als kontinuierlich verteilt betrachtet, in einem elektronenreichen Atom wäre das auch gerechtfertigt, in unserem Falle haben wir aber nur 8 Elektronen und wir müssen darum noch berücksichtigen, daß die Ladung der einzelnen Elektronen nicht verschmiert ist, sie also kein Potential auf sich selbst haben. Daraus folgt

$$U_5 = \tfrac{7}{8} W_5. \tag{14}$$

Diese halbklassischen Berechnungen von $U_4$ und $U_5$ sind nicht ganz streng, eine exaktere Berechnung nach der Quantenmechanik ist aber nicht möglich.

Drittens müssen wir noch die bei der Dichteänderung der Elektronenwolke auftretende Fermi-Energie berücksichtigen. Mangels einer anderen Methode wollen wir sie nach dem Thomas-Fermi-Modell berechnen. Also erhalten wir für die kinetische Energie nach diesem Verfahren:

$$W_6 = \frac{4\pi}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\frac{h^2}{m}\int n^{5/3}\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r; \tag{15}$$

$n$ bedeutet hier die Elektronendichte im Raumelement, $m$ die Masse des Elektrons und $h$ die Plancksche Konstante. (15) müssen wir aber noch ebenso wie (13) wegen der endlichen Größe der Elektronenladungen korrigieren. Da ein Elektron auf sich selbst keine Fermi-Energie hat, müssen wir das achtfache dieser Energie von (15) subtrahieren. Da dort die Teilchendichte auf die $^5/_3$-te Potenz erhoben wird, so erhalten wir für den korrigierenden Faktor

$$\frac{1}{8^{5/3}}\{8^{5/3}-8\} = \frac{3}{4}, \tag{16}$$

also

$$U_6 = \tfrac{3}{4}\,W_6. \tag{16a}$$

Diese Berechnung der infolge des Pauliprinzips auftretenden Energie ist im Falle von nur acht Elektronen nicht ganz streng. Es sei jedoch hervorgehoben, daß die Anwendbarkeit der Berechnung der kinetischen Energie nach dem Thomas-Fermi-Modell meistens weit über die Gültigkeit dieser Methode hinausgeht.

Als letztes Glied berechnen wir die Polarisationsenergie im inhomogenen Felde des Protonentetraeders. Nach einer in einer anderen Arbeit besprochenen Methode[1]) schreiben wir diese Energie in der folgenden Form:

$$W_p = -\frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}}, \tag{17}$$

wo

$$H_1^2(ss) = \int u_s\Big[\sum_{i=1}^{n} V_i\Big]^2 u_s\,\mathrm{d}\tau \tag{18}$$

und

$$H_1(ss) = \int u_s \sum_{i=1}^{n} V_i\,u_s\,\mathrm{d}\tau \tag{19}$$

ist. $u_s$ bedeutet die Eigenfunktion im Grundzustande und $\Sigma V_i$ das von den Protonen verursachte Störungspotential. $\bar{\nu}$ ist ein Mittelwert der Eigen-

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **95**, 717, 1935. Im folgenden mit l. c. zitiert.

frequenzen, auf dessen Berechnung wir noch zurückkommen werden. Die $V_i$ entwickeln wir im inneren Gebiet nach der bekannten Methode nach Kugelfunktionen.

$$V = \Sigma V_i = \sum_{i=1}^{4}\left[\frac{1}{\sqrt{R^2+r^2-2Rr\cos\vartheta_i}}-\frac{1}{R}\right] = \sum_{i=1}^{4}\sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta_i)\,\frac{r^n}{R^{n+1}}. \quad (20)$$

Die vier Protonen umgeben das C-Ion in der selben Symmetrie wie im Zinkblendetyp ein Ion von seinen vier Nachbaren entgegengesetzten Vorzeichens umgeben ist. Die in l. c. hergeleiteten Resultate können wir darum unmittelbar auf den vorliegenden Fall anwenden und erhalten[1])

$$\sum_{i=1}^{4} P_n(\cos\vartheta_i) = 0, \quad \text{wenn} \quad n = 1, 2, \quad (21)$$

und

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left\{\sum_{i=1}^{4} P_3(\cos\vartheta_i)\right\}^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{2}{7}\,2\pi\left\{4+12\,\frac{11}{27}\right\}. \quad (22)$$

Das zweite Glied in (17) verschwindet immer, weil

$$\int_0^{\pi} P_n(\cos\vartheta)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = 0, \qquad n = 1, 2 \ldots \infty$$

ist.

Also erhalten wir für das erste nichtverschwindende Glied in der Entwicklung der Polarisationsenergie im inneren Gebiet:

$$W_{P_3\,i} = -\frac{1}{h\bar{\nu}}\,\frac{1}{7}\left\{4+12\,\frac{11}{27}\right\}\,\frac{1}{R^8}\int_0^{R} f(r)\,r^6\,\mathrm{d}r, \quad (23)$$

wo für $f(r)$ (9) einzusetzen ist.

Ganz analog erhalten wir im äußeren Gebiet

$$V = \sum_{i=1}^{4}\left[\frac{1}{\sqrt{R^2+r^2-2Rr\cos\vartheta_i}}-\frac{1}{R}\right] = \sum_{i=1}^{4}\sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta_i)\,\frac{R^n}{r^{n+1}} + \sum_{i=1}^{4}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right). \quad (24)$$

$4/R$ ist bei der Berechnung der Polarisationsenergie bedeutungslos, weil es eine Konstante ist; $4/r$ ist dagegen eben das von der zusätzlichen Ladung verursachte Potential, welches wir schon dadurch berücksichtigt haben,

[1]) l. c. S. 725 u. 726. Ein Druckfehler ist dort entsprechend (22) zu korrigieren.

daß wir im äußeren Gebiet einer um 4 erhöhten Kernladungszahl entsprechende Eigenfunktionen benutzen. Die Berechnung der vom ersten Gliede in (17) herrührenden Integrale ist dem vorigen Falle ganz analog. (21) und (22) bleiben erhalten. Also folgt

$$W_{P_3 a} = -\frac{1}{h\bar{\nu}} \frac{1}{7} \left\{4 + 12 \frac{11}{27}\right\} R^6 \int_R^\infty \frac{f(r)\,\mathrm{d}r}{r^5}. \tag{25}$$

Zur Berechnung von $\bar{\nu}$ verfahren wir folgendermaßen: Die Polarisierbarkeit des Neons ist empirisch bekannt. Wenn wir also im parallelen Felde die quantenmechanische Formel für sie in derselben vereinfachten Form schreiben wie (17), also

$$\alpha = \frac{2\,P^1(s\,s)}{h\bar{\nu}}, \tag{26}$$

wo

$$P^2(s\,s) = \int u_s\, z^2\, u_s\, \mathrm{d}\tau \tag{27}$$

ist, so können wir aus dem Werte der Polarisierbarkeit und mit Hilfe von (27), bei deren Berechnung wir wieder Slatersche Eigenfunktionen benutzen, $\bar{\nu}$ berechnen. Da $\alpha_{Ne} = 0{,}39 \cdot 10^{-24}$ CGS ist, erhalten wir

$$h\bar{\nu} = 1{,}749 \tag{28}$$

in atomaren Einheiten. Die Ionisierungenergie des Neons ist dagegen

$$h\nu_0 = 0{,}793.$$

Da die Elektronenkonfiguration des Methans der des Neons am nächsten steht, so wollen wir denselben Frequenzmittelwert benutzen. Die so berechneten Werte von

$$U_7 = W_{P_3 i} + W_{P_3 a} \tag{29}$$

haben wir in die achte Spalte der Tabelle 3 eingetragen.

Zur Ausführung der Rechnungen sei noch folgendes bemerkt. Bei der Berechnung von $W_6$ entstehen Integrale von der Form

$$\int_0^R r^{16/3}\, e^{-5/3 \cdot 1{,}85\, r}\, \mathrm{d}r \tag{30}$$

im inneren und

$$\int_R^\infty r^{16/3}\, e^{-5/3 \cdot 5{,}85\, r}\, \mathrm{d}r \tag{31}$$

im äußeren Gebiet. Analytisch kann man diese Integrale nicht berechnen. Mit Hilfe einer neuen Veränderlichen kann man dagegen (30) und (31)

in unvollständige Gammafunktionen überführen, deren Werte man aus Tabellen entnehmen kann. Es ist jedoch einfacher, (15) direkt numerisch zu integrieren. Das hat auch den Vorteil, daß man die aufeinanderfolgenden Werte in der Tabelle einfach so erhält, daß man bei der numerischen Integration mit der entsprechenden Differenz von $R$ weiter geht und noch mit dem dem neuen Wert von $R$ entsprechenden Normierungsfaktor multipliziert. Aus den Tabellen würde man dagegen nur mit Hilfe einer ziemlich ungewissen Interpolation die gewünschten Zahlenangaben erhalten.

Das Integral in (25) führt auf den Integrallogarithmus

$$4\pi C(R) A(R) \int_R^\infty r^{-4} e^{-5{,}85\, r}\, \mathrm{d}r = 4\pi C(R) A(R) \left\{ -\frac{r^{-3} e^{-5{,}85\, r}}{3} + \frac{5{,}85}{3\cdot 2} r^{-2} e^{-5{,}85\, r} \dots \frac{(5{,}85)^2}{3!} r^{-1} e^{-5{,}85\, r} \Big|_R^\infty + \frac{(5{,}85)^3}{3!} Ei(-5{,}85\, R) \right\}. \quad (32)$$

Den Wert dieser Funktion kann man ebenfalls aus Tabellen entnehmen, aus den erwähnten Gründen ist es aber einfacher, (32) direkt numerisch mit Hilfe einer Rechenmaschine zu integrieren.

Die übrigen Integrale kann man alle auf die Form

$$\int_a^b e^{-t} t^x \, \mathrm{d}t \quad (33)$$

mit ganzem $x$ zurückführen. Diese unvollständigen Gammafunktionen sind alle analytisch berechenbar. Im Falle des Integrals in (13) ist die Rechnung jedoch technisch schwer durchführbar, weil wir, um den Wert von $U_5$ bei einer Kerndistanz zu erhalten, 140 Glieder berechnen müßten. Eine numerische Berechnung mit der Rechenmaschine führt dagegen schneller zum Ziel. Das ist übrigens auch bei einigen anderen in dieser Rechnung vorkommenden Integralen der Fall.

Wenn wir die Wechselwirkung zwischen der Gruppe der inneren zwei Elektronen und der äußeren Achterschale berücksichtigen, so kommen noch weitere Glieder zur Gesamtenergie hinzu. Diese sind aber alle sehr klein, so daß sie unser Energieminimum gar nicht mehr verschieben, und außerdem sind sie auch nur mit einer ziemlichen Ungenauigkeit berechenbar. Für die Wechselwirkung der zwei Ladungswolken infolge der Fermistatistik folgt z. B.

$$U_8 = \frac{5}{3} \frac{4\pi}{5} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3} \frac{h^2}{m} \cdot \int_0^\infty n_2 n_1^{2/3} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r, \quad (34)$$

wo $n_1$ die Elektronendichte in der 1 $s$-Schale und $n_2$ dieselbe in der äußeren Achterschale ist. Außerdem würden noch Glieder hinzukommen, welche die elektrostatische Wechselwirkung der Ladungswolken und die abnehmende Abschirmung der Kernladung von den zwei 1 $s$-Elektronen beim Eindringen der Ladung der äußeren Gruppe in die Wolke derselben ausdrücken. Diese Glieder sind aber alle sehr klein.

Tabelle 3.

| | $U_1$ | $U_2$ | $U_3$ | $U_4$ | $U_5$ | $U_6$ | $U_7$ | $\Sigma U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,7 | 2,161 | — 3,031 | — 5,771 | — 24,178 | 18,309 | 7,142 | 1,297 | — 6,665 |
| 1,8 | 2,041 | — 3,413 | — 4,984 | — 23,359 | 17,063 | 6,642 | 1,127 | — 7,137 |
| 1,9 | 1,934 | — 3,530 | — 4,476 | — 22,506 | 16,275 | 6,021 | 0,986 | — 7,268 |
| 2,0 | 1,837 | — 3,796 | — 3,870 | — 21,846 | 15,543 | 5,661 | 0,870 | — **7,341** |
| 2,1 | 1,750 | — 3,939 | — 3,405 | — 21,216 | 15,117 | 5,109 | 0,743 | — 7,327 |
| 2,2 | 1,670 | — 4,027 | — 3,013 | — 20,654 | 14,675 | 4,721 | 0,662 | — 7,290 |
| 2,3 | 1,597 | — 4,113 | — 2,653 | — 20,116 | 14,257 | 4,400 | 0,597 | — 7,225 |
| 2,4 | 1,531 | — 4,106 | — 2,348 | — 19,550 | 13,714 | 4,078 | 0,503 | — 7,184 |
| 2,5 | 1,470 | — 4,117 | — 2,074 | — 19,204 | 13,397 | 3,856 | 0,451 | — 7,123 |
| 2,6 | 1,413 | — 4,215 | — 1,842 | — 18,825 | 13,128 | 3,629 | 0,376 | — 7,088 |

Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, daß das negative Energieminimum bei 2 $a_H$ liegt. Mecke hat aus bandenspektroskopischen Daten für die C—H-Entfernung 1,08 Å = 2,043 $a_H$ berechnet[1]). Der theoretische Wert ist von diesem um 2,13 % verschieden, und zwar zu klein. Andere Autoren[2]) berechneten etwas abweichende Werte bis 1,11 Å. Es sei aber noch hervorgehoben, daß infolge der Nullpunktsschwingung der theoretische Wert noch etwas größer und daher die Übereinstimmung mit der Erfahrung noch etwas besser sein müßte, doch wollen wir auf die ziemlich ungewisse Berechnung dieser Korrektion nicht mehr eingehen. Der Gang der Energie und die Unsymmetrie der Energiekurve ist aus Fig. 2 zu ersehen.

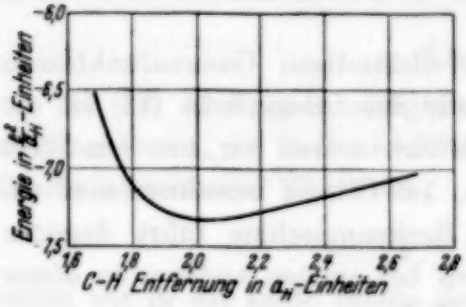



Fig. 2. Energiekurve des Methans.

Die in der Tabelle 3 berechnete Energie 7,341 $e^2/a_H$ können wir mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses mit der Erfahrung vergleichen. Wir gehen aus von dem Methan-Molekül und entfernen die vier Protonen und

[1]) R. Mecke, Molekülstruktur. Leipziger Vorträge 1931, S. 30. — [2]) G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1933; D. M. Dennison u. M. Johnston, l. c.

äußeren acht Elektronen ins Unendliche; dabei müssen wir eine Arbeit von 7,341 $e^2/a_H$ leisten und es bleibt ein vierfach positives Kohlenstoffion zurück. Mit diesem Ion vereinigen wir wieder vier Elektronen, wobei die den ersten vier Ionisierungsspannungen entsprechenden Energien frei werden. Von denen sind jedoch nur die ersten drei bekannt, und zwar sind dies 11,22, 24,28 und 46,34 e-Volt. Für die vierte ergibt eine numerische Extrapolation 88,24 e-Volt. Es ist aber zu bemerken, daß dies Elektron das letzte Glied einer Schale ist und darum relativ schwächer gebunden sein wird. Eine Berechnung mit Hilfe von Abschirmungszahlen würde 62,54 e-Volt ergeben. Mangels einer besseren Hypothese wollen wir den Mittelwert dieser beiden Angaben 75,69 e-Volt benutzen. Die bleibenden vier Elektronen und vier Protonen setzen wir zu vier Wasserstoffatomen zusammen, wobei die vierfache Ionisationsenergie also $4 \cdot 13{,}53$ e-Volt frei wird. Aus den Wasserstoffatomen bilden wir wieder zwei Wasserstoffmoleküle, wobei wir die zweifache Dissoziationsenergie $2 \cdot 4{,}465$ e-Volt gewinnen. Aus dem neutralen Kohlenstoffatom und den zwei Wasserstoffmolekülen bauen wir wieder ein Methan-Molekül auf; dabei wird die Bildungswärme des Methans 18,7 kcal[1]) frei. Da sich jedoch diese Zahlenangabe auf die Bildung des Methans aus Kohlenstoff im festen Zustande bezieht, müssen wir dazu noch die Sublimationswärme desselben addieren. Diese haben aus den Messungen von Tate und Lozier[2]), Grimm und Wolf[3]) zu 130 kcal berechnet. Damit ist unser Kreisprozeß geschlossen. Wenn wir die hier angegebenen Energien alle in atomare Einheiten umrechnen, so erhalten wir 8,39 $e^2/a_H$, was von dem berechneten Wert um 12,46% abweicht. Es sei jedoch hervorgehoben, daß besonders die vierte Ionisierungsspannung vom C und dessen Sublimationswärme noch ungewiß sind. Andererseits müßte auch der theoretische Wert noch größer werden, wenn wir weitere Glieder der Polarisationsenergie berechnen würden. Die Berechnung derselben ist jedoch recht ungewiß, weil man immer höhere Potenzen von $r/R$ im inneren und $R/r$ im äußeren Gebiet nach den Eigenfunktionen mitteln muß. Je höhere Glieder wir aber berechnen, desto mehr wird nur der Teil des Integrationsgebietes wesentlich sein, wo $r$ angenähert gleich $R$ ist. Die Reihe konvergiert also immer schlechter.

---

[1]) Die Größe der Bildungswärme des Methans ist noch etwas ungewiß. Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen. 5. Aufl. Hauptwerk, S. 1492. Erster Ergänzungsband S. 810. Zweiter Ergänzungsband S. 1499. Doch ist diese ganze Bildungsenergie so klein, daß die daraus folgende Ungewißheit in unserer Rechnung ganz unbedeutend ist. — [2]) J. T. Tate u. W. W. Lozier, Phys. Rev. **39**, 254, 1932. — [3]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 2. Aufl., Bd. XXIV/2. Artikel von H. G. Grimm u. H. Wolf, S. 999.

*§ 3. Die Frage der Stabilität und die Eigenfrequenzen.* Die Stabilität gegenüber Änderung der C—H-Distanz bei Erhaltung der Tetraedersymmetrie beweist unmittelbar die Tabelle 3 und die in Fig. 2 dargestellte Energiekurve. Daraus läßt sich auch gleich die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung berechnen, die wir aus der Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{E''}{\mu}} \tag{35}$$

erhalten. $E''$ bedeutet den zweiten Differentialquotienten der Energie nach $R$, $\mu$ die reduzierte Masse, in unserem Falle die vierfache Protonenmasse und $c$ die Lichtgeschwindigkeit. Aus Tabelle 3 erhalten wir $E'' = 2{,}30$ in atomaren Einheiten, wenn wir zwischen $R = 2$ und $R = 2{,}2$ die Differentialquotienten numerisch berechnen. Daraus folgt

$$\nu_{1\,\mathrm{ber}} = 3873\ \mathrm{cm}^{-1},$$

gemessen wurde[1])

$$\nu_{1\,\mathrm{beob}} = 2915\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung ist also, wenn wir die Schwierigkeiten der numerischen Berechnungen und außerdem den Tatbestand berücksichtigen, daß die angegebenen Energiewerte Differenzen von viel größeren Zahlen sind, recht befriedigend.

Eine viel schwierigere Frage ist die Stabilität gegenüber den Deformationen des Protonentetraeders[2]). Nach van Arkel und de Boer[3]) muß man das Methan aus negativen Wasserstoffionen aufbauen, weil sonst bei der Deformation des Protonentetraeders der Gewinn an Polarisationsenergie den Verlust der elektrostatischen Energie der Protonen überkompensieren würde, das Modell also nicht stabil sein könnte. Wir wir sehen werden, ist unser Übergangsmodell ebenfalls stabil. Es sei noch bemerkt, daß nach der Slater-Paulingschen[4]) Auffassung von der gerichteten Valenz, der Deformation des Protonentetraeders, besondere quantenmechanische Kräfte entgegen wirken, die in unserem Modell nicht enthalten sind. Es ist aber interessant zu untersuchen, was ohne sie aus unserer Rechnung herauskommt.

---

[1]) Vgl. z. B. H. Sponer, Molekülspektren. I. S. 82. Berlin, Jul. Springer, 1935. — [2]) Bezüglich der Ersatzmodelle, mit Hilfe deren man die Eigenfrequenzen der $CH_4$-Molekel berechnet hat, vgl. D. M. Dennison, l. c.; Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930; B. Trumpy, ebenda **66**, 790, 1930; H. C. Urey u. Ch. A. Bradley, Phys. Rev. **38**, 1969, 1931. — [3]) J. H. de Boer u. A. E. van Arkel, ZS. f. Phys. **41**, 27, 1928. — [4]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931; L. Pauling, ebenda **37**, 1185, 1931.

Zuerst wollen wir das Tetraeder so deformieren, daß wir dem einen Proton die anderen drei entlang der Kugeloberfläche nähern, das Tetraeder also bei Erhaltung der C—H-Distanz in eine gleichseitige Pyramide deformieren. Die Abstoßungsenergie der Protonen erhöht sich dabei um

$$E_1 = \frac{6}{16}\,\frac{1}{R_0}\,\frac{1+\cos^2\frac{\alpha_0}{2}}{\sin^3\frac{\alpha_0}{2}}\,(\Delta\alpha)^2. \tag{36}$$

Zur Berechnung der bei der Deformation auftretenden Polarisationsenergie verfahren wir folgendermaßen. Aus l. c. S. 725 folgt, daß eine gewisse Gerade, welche die Winkelkoordinaten $\vartheta$, $\varphi$ hat, die folgenden Winkel mit den Tetraederrichtungen einschließt:

$$\left.\begin{aligned}
\cos\alpha_1 &= \cos\beta\,\cos\vartheta + \sin\beta\,\sin\vartheta\cos\varphi,\\
\cos\alpha_2 &= \cos\beta\,\cos\vartheta + \sin\beta\,\sin\vartheta\,\cos(120^0-\varphi),\\
\cos\alpha_3 &= \cos\beta\,\cos\vartheta + \sin\beta\,\sin\vartheta\,\cos(240^0-\varphi),\\
\cos\alpha_4 &= -\cos\vartheta,
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

wo $\beta = 180^0 - \alpha$ ist.

Aus (37) folgt

$$\sum_i \cos\alpha_i = \cos\vartheta\,(3\cos\beta - 1), \tag{38}$$

und da im Tetraeder $\cos\beta = \frac{1}{3}$:

$$\sum_i \cos\alpha_i = 0. \tag{39}$$

Wenn wir aber den Winkel $\beta$ deformieren, so folgt

$$\Delta\left(\sum_i \cos\alpha_i\right) = -3\cos\vartheta\sin\beta\,\Delta\beta = 3\cos\vartheta\sin\beta\,\Delta\alpha. \tag{40}$$

Das bedeutet also, daß bei dieser Deformation in der Polarisationsenergie auch die von der ersten Kugelfunktion herrührenden Glieder mit kleinen numerischen Faktoren auftreten. Analog zu (22) berechnen wir weiter:

$$\begin{aligned}
&\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} (3\sin\beta\,\Delta\alpha)^2\cos^2\vartheta\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi\\
&\qquad = (3\sin\beta\cdot\Delta\alpha)^2\,\frac{4\pi}{3} = 8\,\frac{4\pi}{3}\,(\Delta\alpha)^2,
\end{aligned} \tag{41}$$

da

$$\sin\beta = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

ist.

Im inneren Gebiet müssen wir jetzt noch nach (18) und (20) $r^2$ nach den Eigenfunktionen integrieren. Also erhalten wir für die von der ersten Kugelfunktion herrührende Polarisationsenergie innerhalb des Protonentetraeders:

$$E_{P_1 i} = -\frac{8}{3}\frac{1}{h\bar{\nu}}\frac{1}{R^4}(\Delta\alpha)^2\int_0^R f(r)\,r^2\,\mathrm{d}r, \tag{42}$$

wo $f(r)$ aus (9) einzusetzen ist.

Analog finden wir für das äußere Gebiet

$$E_{P_1 a} = -\frac{8}{3}\frac{1}{h\bar{\nu}}R^2(\Delta\alpha)^2\int_R^\infty f(r)\frac{1}{r^4}\,\mathrm{d}r, \tag{43}$$

wo wir $f(r)$ aus (10) einsetzen.

Zur Berechnung der von der zweiten Kugelfunktion herrührenden Polarisationsenergie bilden wir die Summe

$$\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i) = \tfrac{3}{2}\{3\cos^2\beta\cos^2\vartheta + \tfrac{3}{2}\sin^2\beta\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta\} - 2 = 0. \tag{44}$$

Daraus folgt

$$\Delta\left(\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i)\right) = \tfrac{3}{2}\{-6\cos\beta\sin\beta\cos^2\vartheta + 3\sin\beta\cos\beta\sin^2\vartheta\}\Delta\beta, \tag{45}$$

und da

$$\cos\beta\sin\beta = \frac{2\sqrt{2}}{9}$$

ist, weiter

$$\Delta\left[\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i)\right] = -\frac{\sqrt{2}}{3}\{3 - 9\cos^2\vartheta\}\,\Delta\alpha \tag{46}$$

und

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\left[\Delta\left\{\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i)\right\}\right]^2\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \tfrac{8}{5}4\pi(\Delta\alpha)^2. \tag{47}$$

Also ist

$$E_{P_2 i} = -\frac{8}{5}\frac{1}{h\bar{\nu}}\frac{1}{R^6}\int_0^R f(r)\,r^4\,\mathrm{d}r\cdot(\Delta\alpha)^2. \tag{48}$$

Das analoge Glied im äußeren Gebiet ist schon unbedeutend klein.

Aus der numerischen Berechnung dieser Energieanteile folgt

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 0{,}4375\,(\Delta\alpha)^2, \\ E_{P_1 i} &= -\,0{,}1625\,(\Delta\alpha)^2, \\ E_{P_1 a} &= -\,0{,}0481\,(\Delta\alpha)^2 \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

und

$$\left.\begin{aligned} E_{P_2 i} &= -\,0{,}0241\,(\Delta\alpha)^2. \end{aligned}\right\}$$

Unser Molekül ist also gegen die hier betrachtete Deformation stabil, da $\sum E = 0{,}2027\,(\Delta\alpha)^2$ positiv ist.

Der hier betrachteten Deformation entspricht die infrarotaktive Eigenfrequenz, die Dennison[1]) mit $\nu_3$ bezeichnet hat. Zu ihrer Berechnung benutzen wir wieder Formel (35).

Aus (49) folgt:

$$\sum E'' = 0{,}4054/R^2 \quad (50)$$

und für $\mu$ erhalten wir in diesem Falle:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{3m} + \frac{1}{(M+m)\sin^2\beta}, \quad (51)$$

wo $m$ die Masse eines Protons und $M$ die Masse des Kohlenstoffkerns bedeuten. Daraus folgt:

$$\nu_{3\,\mathrm{ber}} = 1101\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Beobachtet wurde:

$$\nu_{3\,\mathrm{beob}} = 1304\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Die folgende Eigenschwingung, deren Frequenz wir berechnen wollen, ist die von Dennison mit $\nu_2$ bezeichnete ramanaktive Schwingung, bei der alle vier Protonen Ellipsen auf einer Kugeloberfläche beschreiben. Da aber diese Frequenz zweifach entartet ist, können wir sie in Schwingungen zerlegen, bei denen die Protonen sich entlang ihren Verbindungslinien auf der Kugeloberfläche paarweise nähern. Die Änderung des Winkels bei der Bewegung entlang dieser Linie bezeichnen wir mit $\Delta\alpha$, die Abnahme der Winkeldistanz eines Paares ist also $2\,\Delta\alpha$. Für die Änderung der elektrostatischen Energie erhalten wir dann:

$$E_1 = \frac{1}{2!}\,\frac{1}{2R}\,\frac{1+\cos^2\frac{\alpha_0}{2}}{\sin^3\frac{\alpha_0}{2}}\,\frac{1}{4}\,\{2\,(2\,\Delta\beta)^2 + 4\,(\Delta\beta)^2\}. \quad (52)$$

[1]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

Das ist die Energie der beiden Paare. Bei der Berechnung der elektrostatischen Energie könnten wir zwar auch nur ein einziges Paar betrachten, bei der Polarisationsenergie dagegen nicht, weil diese sich nicht additiv aus den von der Deformation der einzelnen Paare verursachten Polarisationsenergien zusammensetzt. Zur Durchführung der Rechnung führen wir ein neues Polarkoordinatensystem ein. Als Achse wählen wir eine Gerade, die mit allen vier Tetraederrichtungen den halben Tetraederwinkel, also $\alpha/2$ einschließt. Wenn wir die Winkelkoordinaten einer vom Mittelpunkt ausgehenden Geraden mit $\vartheta, \varphi$ bezeichnen, und die Winkel, welche sie mit den Tetraederrichtungen einschließt, mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und $\alpha_4$, so folgt:

$$\left.\begin{aligned}
\cos\alpha_1 &= \cos\frac{\alpha}{2}\cos\vartheta + \sin\frac{\alpha}{2}\sin\vartheta\cos\varphi,\\
\cos\alpha_2 &= \cos\frac{\alpha}{2}\cos\vartheta + \sin\frac{\alpha}{2}\sin\vartheta\cos(\pi^0+\varphi),\\
\cos\alpha_3 &= \cos\frac{\alpha}{2}\cos(\pi-\vartheta) + \sin\frac{\alpha}{2}\sin(\pi-\vartheta)\cos\left(\frac{\pi}{2}+\varphi\right),\\
\text{und}\\
\cos\alpha_4 &= \cos\frac{\alpha}{2}\cos(\pi-\vartheta) + \sin\frac{\alpha}{2}\sin(\pi-\vartheta)\cos\left(3\frac{\pi}{2}+\varphi\right).
\end{aligned}\right\} \quad (53)$$

Den Winkel $\alpha/2$ wollen wir jetzt um $\Delta\alpha$ deformieren; dann folgt

$$\sum_{i=1}^{4} P_1(\cos\alpha_i) = \sum_{i=1}^{4}\cos\alpha_i = 0 \quad (54)$$

und

$$\Delta\sum_{i=1}^{4}\cos\alpha_i = 0. \quad (55)$$

Es treten also auch bei der Deformation in der Polarisationsenergie keine von der ersten Kugelfunktion herrührende Glieder auf, wie das ja auch sein muß, weil $\nu_2$ nicht ultrarotaktiv ist.

Weiter erhalten wir

$$\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i) = \frac{3}{2}\left\{4\cos^2\frac{\alpha}{2}\cos^2\vartheta + 2\sin^2\frac{\alpha}{2}\sin^2\vartheta\right\} - 2 = 0, \quad (56)$$

da aus den geometrischen Verhältnissen des Tetraeders

$$\sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad \cos^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{3} \quad (57)$$

folgt.

Bei der Deformation erhalten wir

$$\Delta\left[\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i)\right] = -2\sqrt{2}\,\{1-3\cos^2\vartheta\}\,\Delta\alpha \tag{58}$$

und daraus

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[\Delta\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i)\right]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 32\,\pi\,\tfrac{12}{15}\,(\Delta\alpha)^2. \tag{59}$$

Aus (17), (18) und (19) folgt daher für die Polarisationsenergie im inneren Gebiet:

$$E_{P_2 i} = -\frac{32}{5}\,\frac{1}{h\bar{\nu}}\,\frac{1}{R^6}\,(\Delta\alpha)^2\int_0^R f(r)\,r^4\,\mathrm{d}r, \tag{60}$$

wo $f(r)$ aus (9) einzusetzen ist.

Ganz analog erhalten wir für das äußere Gebiet

$$E_{P_2 a} = -\frac{32}{5}\,\frac{1}{h\bar{\nu}}\,R^4\,(\Delta\alpha)^2\int_R^{\infty}\frac{f(r)}{r^6}\,\mathrm{d}r. \tag{61}$$

Aus der Berechnung folgt:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 0{,}8749\,(\Delta\alpha)^2,\\ E_{P_2 i} &= -0{,}2882\,(\Delta\alpha)^2\\ \text{und}\qquad E_{P_2 a} &= -0{,}1293\,(\Delta\alpha)^2. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Die Eigenfrequenz berechnen wir wieder mit Hilfe von (35). Die Energien differenzieren wir aber jetzt nach $2R\,\Delta\alpha$, also folgt

$$E'' = 0{,}0572 \tag{63}$$

und für $\mu$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{2m} + \frac{1}{2m}, \tag{64}$$

wo $m$ wieder die Protonenmasse bedeutet.

Daraus erhalten wir für $\nu_2$

$$\nu_{2\,\mathrm{ber}} = 1230\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Wie wir aber schon erwähnt haben, konvergieren die höheren Näherungen der Polarisationsenergie schlecht. Das wird besonders in dem hier besprochenen Falle bei der Berechnung von $E_{P_2 a}$ der Fall sein, weil im äußeren Gebiet die Ladungsdichte mit der Entfernung sehr schnell abnimmt. Ohne dies Glied würde man

$$\nu_{2\,\mathrm{ber}} = 1383\ \mathrm{cm}^{-1}$$

erhalten. Aus den Messungen folgt

$$\nu_{2\,\mathrm{beob}} = 1520\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Der beobachtete Wert liegt also nahe zu den zwei berechneten. Ähnlich könnten wir auch noch die vierte Energiefrequenz $\nu_4$ berechnen, doch wollen wir darauf nicht mehr eingehen.

*Budapest*, Institut f. theoret. Physik d. Universität. November 1935.

# Über die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung.

Von **Kotarô Honda** und **Tamotsu Nishina** in Sendai (Japan).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. November 1935.)

Die Änderung des remanenten Magnetismus des Eiseneinkristalls mit der Temperatur wird für seine drei Hauptachsen gemessen. Da dies Resultat von der bekannten Temperaturabhängigkeit der induzierten Magnetisierung weit verschieden ist, so behaupten wir, daß die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung sicher nicht wirkliche, sondern nur induzierte Magnetisierung ist.

*§ 1. Einleitung.* Nach der Theorie über ferromagnetische Substanzen nimmt man im allgemeinen an, daß die am Raumgitter entlang verteilten Elementarmagnete eine sehr große Anzahl von Elementarkomplexen bilden, in deren jedem alle Elementarmagnete in gleicher Richtung angeordnet sind, die durch Gittergestalt und gegenseitige magnetische Wechselwirkung festgestellt wird. P. Weiss[1]) und einer[2]) von uns haben solch ein Modell eingeführt, dagegen hat Heisenberg[3]) in jedem Komplexe eine gewisse Anzahl antiparalleler Elementarmagnete angenommen, die ebenfalls von der Temperatur abhängig ist. Nach jeder dieser Annahmen sind die Elementarkomplexe bei gegebener Temperatur fast bis zur magnetischen Sättigung gebracht worden durch gegenseitige magnetische Wechselwirkung zwischen diesen Elementarmagneten, oder durch das molekulare Feld nach Weiss, oder auch durch gegenseitige Wechselwirkungsenergie nach Heisenberg. Da hier das äußere Feld fehlt und die Substanz durch das selbsteigene Kraftfeld magnetisiert werden kann, so wird diese Magnetisierung des Komplexes „spontane Magnetisierung" genannt. Die Größe dieser Komplexe mag eine Funktion der Temperatur sein, mit anderen Worten, sie mag mit steigender Temperatur abnehmen. Es mag auch sein, daß dieselbe Größe deshalb eine Funktion des magnetischen Feldes ist, weil im sehr starken Felde die magnetische Sättigung erreichbar ist und die individuellen Komplexe gar nicht voneinander unterschieden werden können; deshalb bildet die ganze Substanz einen einheitlichen Komplex.

---

[1]) P. Weiss, Arch. des sci. phys. et nat. **31**, 401, 1911; **37**, 105, 201, 1914. — [2]) K. Honda u. J. Okubo, Sci. Rep. Tohoku-Univ. **5**, 153, 1916. — [3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Dieser Gedanke wurde jedoch nicht in den oben erwähnten Theorien als geltend vorgeschlagen. Der Begriff „spontane Magnetisierung" ist sehr bedeutungsvoll, weil mit ihm nicht nur die magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Substanz, sondern auch die magneto-kalorische Erscheinung sowie auch der magnetische Widerstand erklärt werden können. Weiss, Heisenberg und Hirone[1]) unter Mitarbeit von Hikosaka haben, unabhängig voneinander, die Theorie der spontanen Magnetisierung durchgeführt und dabei ihre Temperaturabhängigkeit behandelt. Einer[2]) von uns hat jedoch gezeigt, daß, wenigstens für die spontane Magnetisierung, ihre Theorien nicht gültig sind und daß, was sie als Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung angenommen haben, sicher nicht wirkliche, sondern nur induzierte Magnetisierung ist. In der Tat wird diese Abhängigkeit sehr gut bestätigt durch die Variation der von der Temperatur abhängenden induzierten Magnetisierung. Jedoch ist sehr deutlich, daß die von der Temperatur abhängende Variation der spontanen Magnetisierung, in welcher kein äußeres Feld besteht, ganz anders ist, als die induzierte Magnetisierung beim Vorhandensein eines sehr starken äußeren Feldes. Falls es irgend möglich ist, wäre es wünschenswert, die wahre Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung durch die Erfahrung festzustellen. Dies ist der Zweck vorliegender Untersuchung.

Wir nehmen nun einen Stab von Einkristallen aus Eisen, deren Achse mit einer der Hauptachsen der Kristalle zusammenfällt. Wird der Stab bis zur Sättigung magnetisiert und dann das Magnetisierungsfeld weggenommen, so findet man, daß eine gewisse Menge remanenten Magnetismus besteht, dieser remanente Magnetismus ist der Resultante aller Komponenten der Elementarkomplexe in der Richtung der Stabachse gleich. Fallen die Stabachsen in die [100]-Richtung zusammen, so wird eine gewisse Anzahl $m_1$ der Elementarkomplexe in der Richtung der Magnetisierung zurückbleiben und eine andere Anzahl $m_2$ in entgegengesetzter Richtung liegen, wohingegen sich die übrigbleibenden Komplexe in vier Richtungen senkrecht zur [100]-Achse gleich verteilen. Folglich erhalten wir als Ergebnis des Magnetismus in der [100]-Richtung oder als remanenten Magnetismus

$$I_r = (m_1 - m_2)\, M,$$

wo $M$ die spontane Magnetisierung oder das magnetische Moment der Elementarkomplexe bedeutet. Nimmt man an, daß alle Komplexe das

---

[1]) T. Hirone u T. Hikosaka, ZS. f. Phys. **73**, 62, 1931. — [2]) K. Honda, ebenda **75**, 352, 1932; Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ. **21**, 332, 1932.

gleiche magnetische Moment haben, so ist die Variation des $I_r$ mit der Temperatur durch die Formel

$$\frac{1}{I_r}\frac{\mathrm{d}I_r}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{m_1 - m_2}\frac{\mathrm{d}(m_1 - m_2)}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{M}\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t}$$

gegeben. Ist $\frac{1}{m_1 - m_2}\frac{\mathrm{d}(m_1 - m_2)}{\mathrm{d}t}$ bekannt, so läßt sich die Variation der spontanen Magnetisierung aus dem Beobachtungsergebnis für $\frac{1}{I_r}\frac{\mathrm{d}I_r}{\mathrm{d}t}$ erkennen. Aber es ist doch unmöglich, die Variation des $m_1 - m_2$, abhängig von der Temperatur, ohne irgendeine Annahme zu bestimmen. In vorliegender Untersuchung wird die übrigbleibende Magnetisierung nach dem Magnetisieren des Stabes aus Eiseneinkristallen bis zur Sättigung in der Richtung der Hauptachse zuerst bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Deshalb wird nach geeigneter Annahme aus dem Versuchsergebnis noch die Veränderung der spontanen Magnetisierung, abhängig von der Temperatur gefolgert.

*§ 2. Versuchsanordnung.* Der zu vorliegender Untersuchung verwandte Einkristall aus Eisen wird durch Anlassen bei 880° einer gespannten Eisenprobe hergestellt; aus dieser Probe wird ein zylinderförmiger Stab angefertigt, dessen Achse fast mit einer der Hauptachsen zusammenfällt. Um den Stab von der Spannung auf der bearbeiteten Fläche zu befreien, wird zuerst diese Fläche mit Salpetersäure abgewaschen und dann der Stab zwei Stunden lang bei 700° in höherem Vakuum angelassen. Durch diese Wärmebehandlung ändern sich jedoch die magnetischen Eigenschaften der Probe ganz und gar nicht, was ja beweist, daß keine innere Spannung im Kristall mehr besteht. Unter mehreren Proben werden zum Versuch drei besonders ausgewählt, deren Achsen fast mit den drei Hauptachsen zusammenfallen. Die Richtungen der kristallographischen Achsen werden mit Hilfe einer ganz einfachen optischen Methode bestimmt, die M. Takagi eingeführt hat und deren Genauigkeit viel größer ist als die bisher bekannte optische Methode. Die Dimensionen und die Orientierung dieser drei Stäbe sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

| | Richtung | Orientierung | | Länge in mm | Durchmesser in mm |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\vartheta$ | $\varphi$ | | |
| Der 1. Stab | [100] | 11°30′ | 80°30′ | 60 | 1,0 |
| „ 2. „ | [110] | 49 36 | 82 40 | 50 | 1,0 |
| „ 3. „ | [111] | 52 42 | 44 50 | 70 | 1,0 |

Die Stäbe müssen zuerst bis zur Sättigung mit Hilfe der Magnetisierungsspule magnetisiert werden, dann wird der elektrische Strom abgestellt. Auf diese Weise gewinnt man den remanenten Magnetismus, welcher stets reproduzierbar ist. Also entspricht bei einer gegebenen Temperatur die Größe des remanenten Magnetismus der Sättigungsmagnetisierung. Zur Erhitzung des Stabes umwickelt man die Erhitzungsspule uninduzierbar mit Nichromdraht, wodurch ein geeigneter Strom mit 50 Frequenzen läuft. Die Spule hat einen Innendurchmesser von 22 mm und eine Länge von 30 cm. Um die Temperatur gleichmäßig zu verteilen, wird eine Röhre aus Kupfer in die Spule gesteckt, wodurch man bei 700° einen Abstand von etwa 24 cm mit gleichmäßig verteilter Temperatur erhält, eine Abweichung, die weniger als 3° beträgt. Während der Versuche wurde auch festgestellt, daß die Erhitzungsspule nie die Magnetisierung des Stabes beeinflußt. Die Größe der Magnetisierung wird mit Hilfe des von einem[1]) von uns entworfenen astatischen Magnetometers gemessen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit des Stabes muß sehr gering sein, d. h. die Probe wird nach und nach erhitzt, und wenn die Temperatur endlich stationär geworden ist und folglich die Abweichung des Magnetometers einen bestimmten Wert erreicht hat, muß man sofort ablesen. Auf diese Weise kann die Größe des remanenten Magnetismus bei den verschiedenen höheren Temperaturen gemessen werden.

*§ 3. Versuchsergebnisse.* In den Zahlentabellen 1 bis 3 bringen wir die Versuchsergebnisse des remanenten Magnetismus an drei Stäben und veranschaulichen sie durch Fig. 1. Es ist wohl bekannt, daß die induzierte

Tabelle 1. Erster Stab [100].

| $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 1,95 | 170 | 1,34 | 460 | 0,21 |
| 50 | 1,95 | 220 | 1,09 | 535 | 0,016 |
| 60 | 1,95 | 255 | 0,94 | 550 | 0,0 |
| 90 | 1,83 | 290 | 0,759 | 580 | 0,0 |
| 130 | 1,58 | 385 | 0,43 | | |

Tabelle 2. Zweiter Stab [110].

| $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 2,05 | 250 | 2,00 | 430 | 0,36 |
| 110 | 2,05 | 265 | 1,85 | 500 | 0,13 |
| 175 | 2,05 | 285 | 1,54 | 540 | 0,0 |
| 230 | 2,05 | 340 | 0,87 | 670 | 0,0 |

[1]) T. Nishina, Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ. **24**, 254, 1935.

Tabelle 3. Dritter Stab [111].

| $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) | $t$ (°C) | $I_r$ (Gauß) |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 6,41 | 160 | 6,06 | 420 | 1,23 |
| 60 | 6,41 | 190 | 5,34 | 515 | 0,23 |
| 110 | 6,41 | 255 | 4,05 | 550 | 0,0 |
| 140 | 6,41 | 340 | 2,565 | 580 | 0,0 |

Magnetisierung des Eisens im sehr starken Felde zuerst sehr langsam abnimmt und daß diese Geschwindigkeit, je höher die Temperatur steigt, desto größer wird, sowie auch, daß sie allmählich ihr Maximum erreicht und endlich auf dem kritischen Punkte verschwindet. Fig. 2 gibt das Verhältnis[1]) zwischen der Temperatur und der Größe der induzierten Magnetisierung des Eiseneinkristalls in der [100]-Richtung im viel stärkeren Felde. Wie Fig. 1 zeigt, kann man aus dem Kurvenbild sogleich erkennen, daß die Abhängigkeit des remanenten Magnetismus von der Temperatur eine

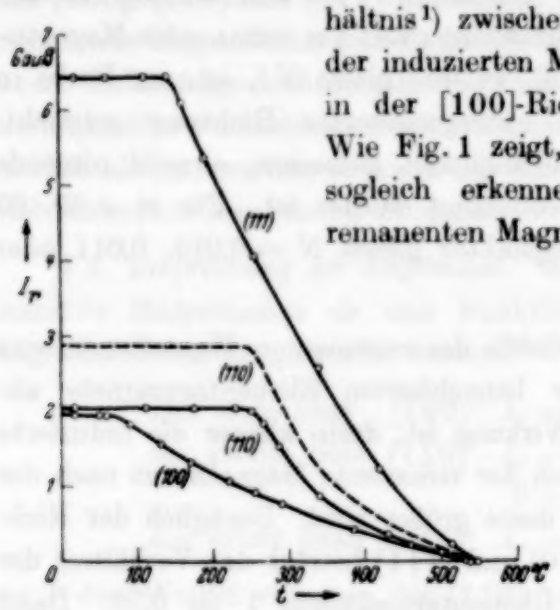



Fig. 1.

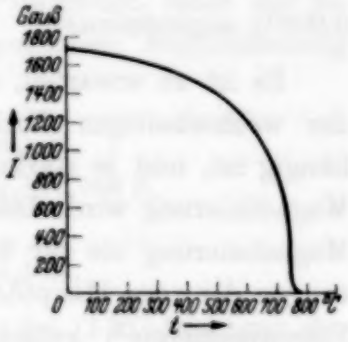



Fig. 2.

ganz andere ist als die der induzierten Magnetisierung. Denn bei diesen drei Stäben bleibt der remanente Magnetismus bis zu einer gewissen Temperatur fast konstant, die $\Theta$ genannt sein mag, und dann plötzlich beginnt er abzunehmen, um bei 550° zu verschwinden, ein Wert, der sehr tief unterhalb der kritischen Temperatur 790° liegt. Im Gegensatz zu dem Falle der induzierten Magnetisierung liegt die Kurve konvex zur Temperaturachse. Während der Abkühlung von einer Temperatur, bei der der remanente Magnetismus verschwindet, bliebt diese stets gleich Null. Im Bereich der Temperatur für konstante Magnetisierung kann die mehr als eine Stunde verlängerte Erhitzung den remanenten Magnetismus gar nicht beeinflussen.

[1]) K. Honda, H. Masumoto u. S. Kaya, Sci. Rep., Tohoku Imp. Univ. **17**, 111, 1928.

Am ersten Stab mit der [100]-Richtung bleibt der remanente Magnetismus von der niedrigsten Temperatur bis zu 60° stets unverändert, von da ab beginnt er abzunehmen; am zweiten Stab mit der [110]-Richtung ist dieser Bereich für konstante Magnetisierung am größten und erstreckt sich bis zu 230°. Am dritten Stab mit der [111]-Richtung liegt der Bereich zwischen obigen beiden Stäben. Die Größe des remanenten Magnetismus hat die gleiche Reihenfolge wie die Schwierigkeit der induzierten Magnetisierung, d. h. die Reihenfolge von [110], [110] und [111], wie zu erwarten war. Da die hier vorgeführten Proben zylinderförmig sind, so werden sie durch die Entmagnetisierungskraft $NI_r$ beeinflußt, wo $N$ den Entmagnetisierungsfaktor der Probe bedeutet. Deshalb wird zur Bestimmung des Einflusses der Kraft auf die Temperaturabhängigkeit des remanenten Magnetismus ein schwaches konstantes Feld, welches gleich $NI_r$ ist, zur Probe in die der Entmagnetisierungskraft entgegengesetzte Richtung gebracht. Alsdann wurde die Temperaturabhängigkeit gemessen, obwohl nirgends eine abschätzbare Veränderung beobachtet worden ist. Für $m = 50$, 60 oder 70 ist der Entmagnetisierungsfaktor gleich $N = 0{,}015$, 0,011 oder 0,008[1]) angenommen.

Es ist zu erwarten, daß die Größe des remanenten Magnetismus von der wechselseitigen Wirkung der benachbarten Elementarmagnete abhängig ist, und je stärker diese Wirkung ist, desto kleiner die induzierte Magnetisierung wird, daß aber doch der remanente Magnetismus nach der Magnetisierung bis zur Sättigung desto größer wird. Bezüglich der Richtungen der zwei Hauptachsen [100] und [111] beträgt das Verhältnis der Potentialenergie[2]) zwischen den Elementarmagneten 1 zu 0,76. Dann dürfte der in diesen Richtungen liegende remanente Magnetismus die umgekehrte Größenordnung haben, und wirklich ist dies durch unsere Versuche bestätigt worden. Aus der Verteilung des Elementarmagnets im Fall von [110] muß geschlossen werden, daß die Richtung der spontanen Magnetisierung [111] statt [110] entspricht, wohin sich die erste im Winkel von $\theta = \tan^{-1} 1/\sqrt{2} = 35^\circ 20'$ neigt, weil sich die dieser Richtung benachbarten Magnete einander am nächsten einordnen. Da der remanente Magnetismus in der [110]-Richtung eben die Komponente der spontanen Magnetisierung in der [111]-Richtung ist, so ist die erste sehr viel kleiner als der theoretisch berechnete Betrag. In den beiden anderen Fällen ist die Richtung der spontanen Magnetisierung dieselbe wie die von [100] oder [111]. Die

---

[1]) T. Nishina, l. c. — [2]) G. S. Mahajani, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **63**, 228, 1929.

punktierte Kurve in Fig. 1 zeigt die verdoppelte Summe der nach beiden Richtungen [111] und $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ orientierten spontanen Magnetisierung, d. h. $(m_1 - m_2)\, M$, dessen Komponente in der [110]-Richtung $(m_1 - m_2)\, M \cos\theta$ beträgt. Gleichfalls sei darauf hingewiesen, daß der remanente Magnetismus in der [110]-Richtung, in der die Richtung des magnetischen Feldes eine ganz andere ist als die der spontanen Magnetisierung, viel kleiner sein dürfte als der in der [111]-Richtung, wo beide Richtungen des magnetischen Feldes und der spontanen Magnetisierung einander gleich sind. Außerdem sei beim Temperaturbereich bezüglich des konstanten remanenten Magnetismus darauf hingewiesen, daß dieser Bereich bei den drei Stäben mit [100], [110] und [111] theoretisch die gleiche Ordnungsreihe wie der remanente Magnetismus haben dürfte, aber in den letzten beiden Stäben ist die Reihenfolge doch umgekehrt. Dies mag der Wirkung des Entmagnetisierungsfeldes zuzuschreiben sein. Ist dieses Feld $I_r N$ im dritten Fall viel stärker als im zweiten, so kann die Stabilität der Temperatur im dritten viel schlechter sein als im zweiten.

*§ 4. Besprechung der Ergebnisse.* Wie schon dargelegt, kann der remanente Magnetismus als eine Funktion der spontanen Magnetisierung folgendermaßen ausgedrückt werden.

Der erste Stab [100]: $I_r = (m_1 - m_2)\, M$,
der zweite Stab [110]: $I_r = (m_1 - m_2)\, M \cos\theta$,
$\theta = 35^0\, 20'$,
der dritte Stab [111]: $I_r = (m_1 - m_2)\, M$,

wo $\theta$ den Winkel zwischen der [110]-Achse und der [111]-Richtung der spontanen Magnetisierung bedeutet, der auch von der Temperatur unabhängig ist. Also bedeutet im Bereich des konstanten Magnetismus die alternative Annahme, daß die beiden Größen $(m_1 - m_2)$ und $M$ entweder konstant bleiben, oder sich mit dem voneinander umgekehrten Verhältnis ändern, um das Produkt konstant zu machen. Aber die letzte Annahme ist fast unmöglich, weil die beiden Größen voneinander unabhängig sind; so findet man, daß die beiden $M$ und $m_1 - m_2$ von der niedrigsten Temperatur ab bis zu $\Theta$ konstant bleiben. Also kann nicht die spontane Magnetisierung demselben Temperaturgesetz für die bis zur Sättigung induzierte Magnetisierung folgen.

Nun sei die Variation des $I_r$ oberhalb der Temperatur $\Theta$ untersucht. Der Anfang der plötzlichen Veränderung des $I_r$ im Punkte $\Theta$ ist sehr wahrscheinlich der Veränderung des $m_1 - m_2$ zuzuschreiben, weil sich die spontane Magnetisierung stetig, aber nicht so plötzlich verändern kann. Daraus

ergibt sich also, daß der größte Teil der Variationen des $I_r$ oberhalb des $\Theta$-Punktes auf die Veränderung von $m_1 - m_2$ zurückzuführen ist, und daß das Verschwinden von $I_r$ bei 550° davon herkommt, daß $m_1 = m_2$ wird. Es ist also sehr schwer, aus vorliegenden Versuchsergebnissen ein vollkommenes Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung oberhalb des $\Theta$-Punktes abzuleiten.

Es ist bemerkenswert, daß die Größe der Komplexe auch von dem magnetischen Felde abhängt, wie dies schon in der Einleitung mitgeteilt worden ist. Nehmen wir z. B. an, daß der erste [100]-Stab in der Richtung seiner Achse magnetisiert wird; wenn das Feld fehlt, so können die Zahlen der Komplexe bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß sein und sich ihre Achsen nach verschiedenen Richtungen hin gleich verteilen; aber mit einen zunehmendem Magnetisierungsfeld wird diese Zahl allmählich abnehmen und bei der Sättigung der Magnetisierung zu einem einzigen Komplex werden, weil es kein Mittel gibt, elementare Komplexe voneinander zu unterscheiden. Wenn aber das Feld, bei dem die Magnetisierung zur Sättigung gebracht ist, bis auf Null abnimmt, zerfällt dieser Komplex in eine große Anzahl elementarer Komplexe, deren magnetische Achsen einen kleinen Vorsprung in der Richtung der Magnetisierung haben, worin sie etwas remanenten Magnetismus erzeugen. Auf diese Weise verändert sich die Größe eines Komplexes mit dem magnetischen Felde. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß, wenn das magnetische Feld unverändert bleibt, die Größe eines Komplexes abnimmt und seine Anzahl zunimmt, je höher die Temperatur sein wird. Also genau genommen ist es ohne Bedeutung, ob man sagt „Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Komplexes" oder „die der spontanen Magnetisierung".

Die Darstellung der spontanen Magnetisierung, wie sie Weiss, Heisenberg und Hirone-Hikosaka gegeben haben, ist nicht wesentlich für die spontane Magnetisierung; weil der Ausdruck, den die letzten drei Physiker für das verschwindende Feld eingeführt haben, ein solcher ist, der nach ihrer Betrachtung die gesättigte Magnetisierungsintensität bei der Temperatur angibt, wenn er mit der ganzen Zahl der Atome multipliziert wird, d. h. wenn das Feld auch verschwindet, ist es gleich anzunehmen, daß alle Atome gegen das Feld hin angeordnet werden, oder daß sie einen einzigen Komplex bilden; aber nach ihren Theorien, in denen nur reversible Veränderungen behandelt worden sind, ist kein remanenter Magnetismus zu erwarten, und zwar, wenn das Feld bis auf Null reduziert wird, so zerfällt dieser Komplex, wie im Anfangszustand, in eine große Anzahl elementarer Komplexe, deren Magnetisierungsachsen in verschiedenen Richtungen

gleichgerichtet sind, und so ihre resultierende Magnetisierung verschwindet. Wenn also das Feld gleich Null ist, so hat der obige Ausdruck keine physikalische Bedeutung mehr, aber doch im stärkeren Felde seine eigene, denn er zeigt die Beziehung zwischen der induzierten Magnetisierung und der Temperatur an. Diese Beziehung ist ja durch viele Versuche mit Sicherheit festgestellt worden. Einer von uns[1]) hat auch schon gezeigt, daß ein ähnlicher Ausdruck von Weiss sich auf induzierte Magnetisierung bezieht. Also läßt sich zum Schluß sagen, daß obige Theorien statt für spontane Magnetisierung für die Temperaturabhängigkeit der induzierten Magnetisierung gültig sind, und daß es bisher noch niemand gelungen ist, die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung theoretisch abzuleiten. Nach unserer Meinung dürfte der Einfluß der Temperatur auf die spontane Magnetisierung, indem sie diese reduziert, sehr viel größer sein als im Falle der induzierten Magnetisierung, wobei die elementaren Magnete durch das äußere Feld sehr stark eingespannt werden.

---

[1]) K. Honda, ZS. f. Phys., l. c.

# Zur Theorie der Zündspannungssenkung einer bestrahlten Funkenstrecke.

Von **W. Fucks** in Aachen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1935.)

Beobachtete Abweichungen der Zündspannungssenkung vom Wurzelgesetz werden theoretisch hergeleitet. Die Rechnung ergibt, daß von der Wurzel in nächster Näherung noch eine Gerade von schwacher Steigung abzuziehen ist.

*1. Die Aufgabe.* In einer gemeinschaftlichen Arbeit von W. Rogowski und dem Verfasser[1]) ist gezeigt worden, daß die Absenkung der Zündspannung einer bestrahlten Funkenstrecke bei schwacher Bestrahlung in erster Näherung mit der Wurzel aus dem photoelektrisch an der Kathode ausgelösten Elektronenstrom (Fremdstrom) geht. An anderer Stelle habe ich für den Bereich des Nahdurchschlages auf einem andersartigen Wege ebenfalls das Wurzelgesetz hergeleitet[2]).

Versuche, die bereits vor längerer Zeit im Institut für theoretische Physik der technischen Hochschule in Aachen gemeinschaftlich von Prof. Seitz und mir[3]) in Angriff genommen wurden, haben gezeigt, daß das Wurzelgesetz sicher eine sehr gute erste Näherung darstellt, wenn die Bestrahlung schwach ist; es ergaben sich aber bei wachsender Bestrahlung Anzeichen für eine schwächere Abhängigkeit als nach dem Wurzelgesetz. Zum gleichen Resultat kamen auch durch ihre Experimente Rogowski und Walraff[3]) [4]) [5]).

---

[1]) W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotech. **29**, 362, 1935. — [2]) W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934. Für die *Zündstromdichte* ergibt sich in dieser Arbeit sowohl im Nahdurchschlag wie im Weitdurchschlag ein Wurzelgesetz. Für die Stelle maximinaler Krümmung der Schnittlinien der Ebenen $E_K = \text{const}$ mit der Oberfläche des Spannungsgebirges (siehe a. a. O.) erhält man im Weitdurchschlagsgebiet einen linearen Zusammenhang von steilem Anstieg. Diese Stelle stärkster Krümmung ist in dem Grenzfall „Fremdstromdichte $i_F = 0$" naturgemäß identisch mit der Zündung, da sie mit der bekannten Kurve der Townsend-Zündspannungen zusammenfällt. Daraus folgt, daß auch für überaus schwache Bestrahlung die Stelle stärkster Krümmung mit der Zündung wenigstens angenähert übereinstimmen muß. Tatsächlich sinkt ja auch bei sehr schwacher Bestrahlung die Zündspannung zunächst sehr stark ab. Bei stärkerer Bestrahlung liegt dann aber, wie wir nunmehr rückwärts schließen werden, die Stelle stärkster Krümmung beträchtlich unter der Stelle, die der Zündung zuzuordnen ist. Im Nahdurchschlag ergibt sich das Wurzelgesetz sehr einfach aus einer Maximumbedingung ohne zusätzliche Annahmen. Vgl. zu dem Problem auch die Berechnung von A. v. Engel und M. Steenbeck (Die elektrischen Gasentladungen, Bd. II, S. 53) die eine Abhängigkeit mit $i_F^{2/3}$ erhalten. — [3]) Mitgeteilt auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Köln-Mülheim am 23. November 1935. — [4]) W. Rogowski u. A. Walraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935; — [5]) sowie eine Arbeit aus dem Phys. Inst. der Universität Köln[3]).

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, diese beobachteten *Abweichungen vom Wurzelgesetz* theoretisch herzuleiten.

*2. Physikalische Übersicht.* Der Stromspannungskennlinie einer Entladung, bei der die Bestrahlung verschwindend klein ist, entspricht ein Zusammenhang zwischen Spannung $U$ und Kathodenfeldstärke $E_K$, wie ihn der Kurvenzug $A\,B\,C\,D$ in Fig. 1 darstellt[1]). Die Spitze stellt den Übergang vom stabilen Ast der Kennlinie zum labilen, also die Zündung dar. Die zugehörige „Townsend-Zündspannung" sei $U_{D_0}$ genannt, die zugehörige Kathodenfeldstärke $E_{K_0}$.

Wird die Bestrahlung merklich, so wächst der photoelektrisch ausgelöste Fremdstrom. Führen wir seine Dichte in die Theorie ein und berücksichtigen die Raumladung, so entspricht der Stromspannungskennlinie nunmehr der Kurvenzug $E\,F\,C\,D$. Zur Zündung gehört das Maximum beim Punkt $F$. Die Zündspannung wird durch die Bestrahlung abgesenkt auf einen Wert, der in Fig. 1 mit $U_{D_1}$ bezeichnet ist.

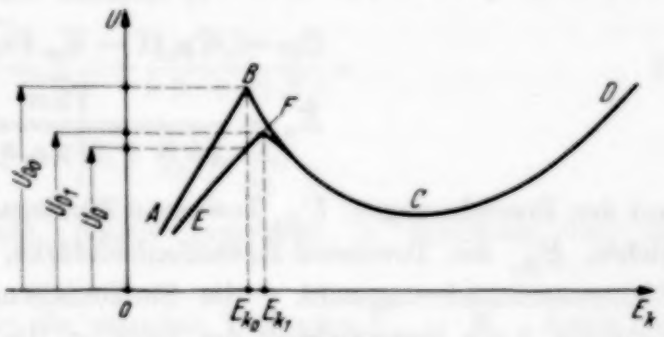


Fig. 1.

Wir wissen, daß die Absenkung der Zündspannung von der Erhöhung der Kathodenfeldstärke infolge der Raumladung herrührt. Daher muß die Abszisse $E_{K_1}$ des Zündpunktes bei bestrahlter Funkenstrecke höher als $E_{K_0}$ liegen, wie es in Fig. 1 auch gezeichnet ist. Als Zündspannungssenkung infolge der Bestrahlung erhalten wir somit $U_{D_0} - U_{D_1}$.

Nun war in der bisher durchgeführten Theorie der Zündung in einer ersten Näherung nicht der erhöhte Wert $E_{K_1}$ der Kathodenfeldstärke, sondern der Townsendsche Wert $E_{K_0}$ zugeordnet worden[2]). Damit errechnet sich die Zündspannung, wie man aus Fig. 1 sieht, zu $U_D$, und es ergab sich mit dieser Annahme für die Zündspannungssenkung das Wurzelgesetz. Dazu gehört also die etwas zu große Absenkung $U_{D_0} - U_D$ in Fig. 1.

Man sieht nun weiter aus Fig. 1, daß man eine bessere Näherung bekommen wird, wenn man der Erhöhung der Kathodenfeldstärke von $E_{K_0}$

[1]) Vgl. W. Rogowski u. W. Fucks, a. a. O., S. 362, Bild 2 oben. — [2]) A. a. O., S. 367, Gleichung (42) und (43).

auf $E_{K_1}$ infolge der Bestrahlung Rechnung trägt. Das wollen wir im folgenden tun. Es ergibt sich dann, wie wir es erwarten, eine Absenkung, die etwas schwächer mit dem Fremdstrom geht als die Wurzel. Die Abweichung vom Wurzelgesetz erweist sich bei sehr schwacher Bestrahlung als verschwindend klein, bei wachsender Bestrahlung fällt sie immer stärker ins Gewicht.

*3. Näherungsweise Berechnung der Abweichung der Zündspannungssenkung vom Wurzelgesetz.* Die im vorigen Abschnitt qualitativ aufgezeigte Erhöhung der Zündfeldstärke und der Zündspannung über die Werte der bekannten Theorie wollen wir jetzt quantitativ in einer ersten Näherung zu berücksichtigen suchen.

Wir gehen dabei von der durch die Erfahrung erhärteten Aussage aus, daß der Ausdruck für die Zündspannung $U_D$ in der bekannten Theorie bereits eine gute Näherung darstellt. Wir haben für $U_D$ die Gleichung[1])

$$U_D = U_{D_0}[1 - K_u \sqrt{i_F}], \tag{1}$$

$$K_u = \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{k(1+\gamma)\gamma c_2 \alpha_{K_0} E_{K_0}^{1/2}}}, \tag{2}$$

mit den Bezeichnungen: $U_{D_0}$ Townsend-Zündspannung, $i_F$ die Fremdstromdichte, $E_{K_0}$ die Townsend-Kathodenfeldstärke, $\alpha_{K_0}$ die zu $E_{K_0}$ gehörige Elektronenionisierungszahl, $\gamma$ die Stoßionisierungszahl der Ionen an der Kathode, $k$ die Beweglichkeit der Ionen, $c_2$ die Exponentialfeldstärke aus dem $\alpha$-Ausdruck $\alpha = c_1 e^{-\frac{c_2}{E}}$. Die ganze Rechnung ist im elektrostatischen Maßsystem durchgeführt.

Unabhängig von dem Rechnungsgang, der zu diesem Ausdruck für $U_D$ geführt hat, werden wir nach unserer obigen Aussage über Gleichung (1) der geschilderten Abweichung jedenfalls in einer ersten Annäherung bereits dadurch Rechnung tragen können, daß wir die in die Gleichung (1) vermittels $E_{K_0}$, $\alpha_{K_0}$ und $\gamma$ eingehende Kathodenfeldstärke $E_{K_0}$ ersetzen durch die infolge der Raumladung erhöhte Feldstärke $E_{K_1}$.

Wir suchen daher zunächst einen Ausdruck, der die Differenz $E_{K_1} - E_{K_0}$ angibt. Auch hier genüge eine erste Näherung. Diese geben wir so: Die bisher benutzte Zündfeldstärke $E_{K_0}$ ist die der raumladungsfreien Entladung, ergibt sich also aus:

$$\text{a)}\ \frac{dE}{dx} = 0; \qquad \text{b)}\ \int_0^L E\,dx = U_{D_0}. \tag{3}$$

[1]) A. a. O., S. 368, Gleichung (45) mit Gleichung (39) von S. 367.

Wir kennen nun aber aus der bereits bekannten Theorie in erster Näherung die Zündstromdichte $i_Z$. Sie beträgt[1])

$$i_Z = K_i \sqrt{i_F}, \tag{4}$$

$$K_i = \sqrt{\frac{k(1+\gamma)E_K^{3/2}}{2\pi a(\alpha_{K_0} L)\gamma L}} \qquad \begin{aligned} L &= \text{Schlagweite}, \\ a &= \frac{c_3}{E_K}. \end{aligned} \tag{5}$$

Daher kennen wir auch die Raumladung $\varrho = \varrho(i_Z)$ bei der Zündung als Funktion von $i_Z$ und können eine verbesserte Zündkathodenfeldstärke bereits dadurch finden, daß wir im Gleichungspaar (3) wenigstens (3a) etwas besser schreiben, also zu

$$\frac{dE}{dx} = -4\pi\varrho(i_Z). \tag{6}$$

Die Lösung von (6) ist aber bekannt[2]):

$$E = E_K - \frac{4\pi i(1-\xi)}{k(1+\gamma)E_K^{1/2}}x; \tag{7}$$

$i$ die Stromdichte; $\xi = \frac{i_F}{i}$; $\xi_Z = \frac{i_F}{i_Z}$;

$x$ die Längskoordinate, positiv gerechnet in Richtung von der Kathode zur Anode.

Damit ergibt sich für die gesuchte Differenz $E_{K_1} - E_{K_0}$ unter Vernachlässigung von $\xi_Z$ neben 1 der Ausdruck:

$$E_{K_1} - E_{K_0} = \frac{2\pi K_i \sqrt{i_F} L}{k(1+\gamma)E_{K_0}^{1/2}}, \tag{8}$$

den man auch durch eine einfache geometrische Betrachtung erhalten kann.

Wir brauchen noch die Erhöhung von $\alpha_K$ und $\gamma$. Von einer Berücksichtigung der Änderung von $\gamma$ wollen wir aber absehen, weil sich $\gamma$ sehr langsam ändert im Vergleich zu $E$ und $\alpha$[3]). Trägt man ihr Rechnung, so ergibt sich lediglich ein sehr kleines additives Glied, ohne daß, wie man sich leicht überlegt, die für die Korrektur charakteristische Form der Abhängigkeit von $i_F$ beeinflußt wird.

---

[1]) A. a. O., S. 367, Gleichung (43). — [2]) Man erhält sie leicht aus Gleichung (35), S. 367, a. a. O. — [3]) Vgl. dazu z. B. die beiden Fig. 2 und 3 bei W. Rogowski, Arch. f. Elektrotech. **26**, 647, 1932. Vgl. auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen Bd. 1, S. 105 und 106 und S. 116 und 118.

Statt $\alpha_{K_0}$ führen wir $\alpha_{K_1}$ ein. $\alpha_{K_1}$ erhält man, wenn man $\alpha$ nach $E$ entwickelt und für $E$ jetzt $E_{K_1}$ einsetzt, zu

$$\alpha_{K_1} = \alpha_{K_0}\left[1 + \frac{2\pi a L K_i \sqrt{i_F}}{k(1+\gamma) E_{K_0}^{3/2}}\right]. \tag{9}$$

Führen wir die neuen Werte, wie beabsichtigt, in Gleichung (1) ein, so erhalten wir als Ausdruck für die Zündspannung $U_D$ nunmehr

$$U_D = U_{D_0}\left[1 - K_u \sqrt{i_F} + \frac{1+a}{2}(K_u \sqrt{i_F})^2\right] \tag{10}$$

mit $K_u$ aus (2).

Für die Zündspannungssenkung haben wir also einen Verlauf, wie ihn Fig. 2 schematisch zeigt. $K_u \sqrt{i_F}$ ist die obere Kurve. Davon ist die Gerade $K_u^2 i_F$ abzuziehen. Bei sehr schwacher Bestrahlung wird also das zweite Korrekturglied von höherer Ordnung klein. Hier ist das Wurzelgesetz eine ausgezeichnete Näherung. Bei wachsender Bestrahlung macht das Korrekturglied aber verhältnismäßig immer mehr aus und drückt schließlich die Absenkung sehr merklich unter das Wurzelgesetz herab (stark gezeichnete Kurve in Fig. 2). Dieses Resultat steht, soweit man bisher sehen kann, in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auch die durch $K_u^2$ eingehende Abhängigkeit der zweiten Korrektur von Schlagweite und Druck verläuft im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Das bestätigt die Zulässigkeit der getroffenen Annahmen, insbesondere, soweit die Form des funktionalen Zusammenhangs der Absenkung mit dem Fremdstrom betroffen wird.

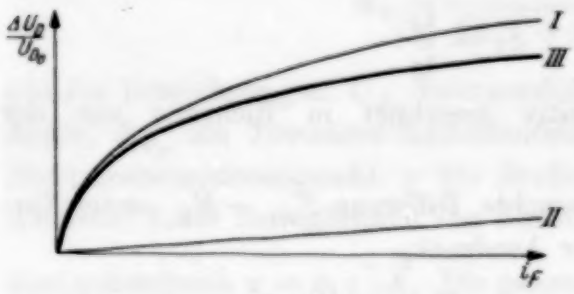


Fig. 2.

*4. Der Gültigkeitsbereich der Theorie und seine Erweiterung.* Die vorstehende Rechnung bezieht sich auf den Weitdurchschlag. Die leicht anzuschreibende Übertragung auf den Nahdurchschlag bietet nichts interessantes Neues.

Die Gültigkeit der Rechnung ist ebenso wie in der bereits bekannten Theorie nur beschränkt durch die Forderung der Konvergenz für (10), die sicher gegeben ist mit

$$K_u \sqrt{i_F} \ll 1. \tag{11}$$

Das läuft, wie eine genauere Betrachtung zeigt, beim Weitdurchschlag hinaus auf[1])

$$\frac{\xi_z}{\gamma} \ll 1. \tag{12}$$

Es muß also entweder die Bestrahlung klein genug oder der Durchschlagspunkt nahe genug beim Durchschlagsminimum sein, wenn (11) erfüllt sein soll. Jedenfalls prüft man im konkreten Falle beim extremen Weitdurchschlag am besten zunächst, ob (12) erfüllt ist.

Die Bedingung (12) stellt die empfindlichste Beschränkung der Theorie in der bisher entwickelten Form dar; jedoch nur dann, wenn es sich um extremen Weitdurchschlag handelt. (Im Nahdurchschlagsgebiet ist (12) praktisch immer erfüllt.) Es wird also zunächst notwendig sein, die Entwicklungen so zu führen, daß gelten kann:

$$\gamma \ll \xi \ll 1.$$

Dabei gilt $\xi \ll 1$ bei der Zündung immer.

Wird die Wirkung der Bestrahlung ungewöhnlich stark, so ist genau genommen sowohl für die Abhängigkeit $E(x)$ wie auch für $\alpha(E)$ die zweite Näherung zu suchen. Bei besonderen Verhältnissen kann man sich auch auf die Berücksichtigung der zweiten Näherung von $\alpha(E)$ beschränken. Es ergibt sich dann für die Stromdichte eine Gleichung dritten Grades statt einer solchen zweiten Grades nach der bisherigen Theorie, und da die erste Näherung bekannt ist, zeigt man mit Hilfe der Newtonschen Näherungsmethode leicht, daß die Lösung auf eine weitere Schwächung der Abhängigkeit der Zündspannungssenkung unter das Wurzelgesetz hinauskommt. Ich habe die Rechnung durchgeführt, möchte aber hier von der ausführlichen Mitteilung der Resultate absehen, weil ihr Wert, wie die Durchführung einiger Berechnungsbeispiele gezeigt hat, gering erscheint, solange man sich nicht von der Beschränkung (12) freigemacht hat.

*Aachen*, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

[1]) Vgl. a. a. O., S. 367.

(Mitteilung aus dem geophysikalischen Institut Bergen.)

# Polarisation der Raman-Strahlung und Konstitution der Moleküle. II.

Von **B. Trumpy** in Bergen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1935.)

Es werden die Resultate von Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von Trimethylcarbinol und symmetrischem Tetrabromäthan mitgeteilt. Die Resultate werden in Verbindung mit der Molekülkonfiguration diskutiert. Das Trimethylcarbinol kann als ein Molekül mit der Symmetrie $C_{3v}$ aufgefaßt werden und die Frequenzen werden auf Grund der Polarisationsmessungen bestimmten Schwingungen zugeordnet. Die Messungen an Tetrabromäthan werden in Verbindung mit früheren Resultaten an ähnlich gebauten Molekülen diskutiert. Da depolarisierte Frequenzen vorhanden sind, existiert nicht eine freie Drehbarkeit der zwei Molekülhälften gegeneinander. Wahrscheinlich ist sowohl die Cis- als die Trans-Form im Gleichgewicht vorhanden. Es werden weiter die neu gemessenen Raman-Frequenzen von Cis- und Trans-Deuteriumdichloräthylen und Deuteriumtetrachloräthan gegeben. Sie liefern in Verbindung mit den Linien der entsprechenden gewöhnlichen Wasserstoffverbindungen gute Anhaltspunkte für die Zuordnung.

## *1. Einleitung.*

In mehreren früheren Arbeiten[1]) haben wir die Polarisation der Raman-Strahlung und ihren Zusammenhang mit dem Molekülbau in speziellen ausgewählten Fällen behandelt. In dieser Arbeit werden die Untersuchungen mit Messungen am Trimethyl-carbinol (tertiärer Butylalkohol) und symmetrischen Tetrabromäthan weitergeführt. Die Feststellung des Polarisationszustandes der Raman-Frequenzen von Tetrabromäthan hat in Verbindung mit der Frage nach der freien Drehbarkeit der beiden Molekülhälften gegeneinander ein besonderes Interesse. Die Resultate werden in Verbindung mit früheren Messungen an ähnlich gebauten Molekülen näher besprochen. Auch werden die Raman-Frequenzen von Deuteriumtetrachloräthan und Cis- und Trans-Deuteriumdichloräthylen, die früher nur kurz mitgeteilt wurden[2]), neu gemessen und in Verbindung mit den Polarisationsmessungen an den entsprechenden Verbindungen des leichten Wasserstoffs weiter diskutiert.

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **88**, 226, 1934; **90**, 133, 1934; **93**, 624, 1935; D. Kgl. N. V. S. Skrifter Nr. 9, 1934. — [2]) B. Trumpy, Nature **135**, 764, 1935.

### 2. *Experimentelles.*

Die Versuchsanordnungen zur Messung des Depolarisationsgrades der Raman-Linien sind früher eingehend beschrieben worden (l. c.). Für die Messung der Raman-Frequenzen der schweren Wasserstoffverbindungen wurde ein lichtstarker Glasspektrograph mit einer Dispersion von 15 Å/mm benutzt. Die Verbindungen Cis-Trans-Deuteriumdichloräthylen und Deuteriumtetrachloräthan wurden mit Hilfe von Deuterium-oxyd hergestellt. Zuerst wurde Deuteriumacetylen durch Einwirkung von Deuteriumoxyd auf Calciumcarbid gebildet, und durch schwache Chlorierung wurde dann weiter von Deuteriumacetylen ein Isomerengemisch von Cis- und Trans-Deuteriumdichloräthylen hergestellt. Von diesem Isomerengemisch standen ungefähr 25 g zur Verfügung. Dies Gemisch wurde durch einfache Destillation in drei Fraktionen geteilt, und es wurden nur die niedrigst- und höchstsiedenden Fraktionen für die Raman-Aufnahmen verwandt. Durch diese einfache Methode, die gewählt wurde, um nicht zu große Stoffmengen für die Aufnahme zu verlieren, konnten die zwei Isomeren nicht ganz voneinander getrennt werden, und beide Aufnahmen gaben deshalb die Linien beider Isomeren. Die zwei unabhängigen Liniengruppen traten aber mit stark variierender Intensität in den zwei Aufnahmen hervor, und dadurch wurde eine Zuordnung der Frequenzen zu den zwei Isomeren ermöglicht. Das Tetrachloräthan wurde durch weitere Chlorierung hergestellt.

### 3. *Resultate.*

In Tabelle 1 sind die an Trimethylcarbinol (tertiärer Butylalkohol) gemessenen Raman-Frequenzen und ihr Depolarisationsgrad wiedergegeben. Einige neue Frequenzen, die früher nicht beobachtet wurden, sind entdeckt und ihre Polarisationszustände wurden gemessen. Es handelt sich um die Frequenzen 350, 462, 1009 $cm^{-1}$.

Tabelle 1. Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C-OH$.

| $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ in $cm^{-1}$ | $J$ | $\varrho$ | $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ in $cm^{-1}$ | $J$ | $\varrho$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4087,5 | 2920 – $q$ | 3 | 0,96 | 4426 | 350 – $e$ | 2 | 0,85 |
| 4096 | 2981 – $q$ | 5 | 0,90 | 4441 | 430 – $e$ | 0 | $P$? |
| 4175 | 749 – $k$ | 5 | 0,08 | 4449 | 462 – $e$ | 1 | 0,86 |
| 4204 | 912 – $k$ | 2 | 0,78 | 4506 | 751 – $e$ | 6 | 0,07 |
| 4219 | 1010 – $k$ | 1 | $P$ | 4538 | 908 – $e$ | 5 | 0,82 |
| | – 750 – $e$ | | | 4559 | 1009 – $e$ | 0 | $P$ |
| 4237 | 1105 – $k$ | 0 | $D$ | 4588 | 2914 – $k$ | 8 | 0,05 |
| 4255 | 1208 – $k$ | 1 (dop) | $D$ | 4601 | 2975 – $k$ | 12 | 0,93 |
| 4299 | 1449 – $k$ | 3 | 0,84 | 4653 | 1452 – $e$ | 4 | 0,88 |

Die Raman-Frequenzen des Trimethylcarbinols können wir hiernach in folgender Weise zusammenfassen:

| $\Delta\nu$ cm$^{-1}$: | 350 | 430 | 462 | 750 | 910 | 1009 | 1105 | 1208 | 1451 | 2917 | 2978 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J$: | 2 | 0 | 1 | 6 | 5 | 1 | 0 | 1 | 4 | 8 | 12 |
| $\varrho$: | 0,85 | $P$ | 0,86 | 0,08 | 0,80 | $P$ | $D$ | $D$ | 0,88 | 0,05 | 0,93 |

Die an Tetrabromäthan ausgeführten Polarisationsmessungen gaben folgende Resultate:

| $\Delta\nu$ cm$^{-1}$: | 147 | 175 | 220 | 450 | 532 | 665 | 707 | 1140 | 2985 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $J$: | 0 | 2 | 4 | 1 | 3 | 1 | 6 | 1 | 3 |
| $\varrho$: | $P$ | 0,86 | 0,15 | $D$ | 0,09 | $P$ | 0,68 | $P$(?) | 0,37 |

Das Spektrum ist nicht vollständig, indem die Polarisationsmessungen an den sehr schwachen Linien nicht durchführbar waren. Weiter geben wir in Tabelle 2 die in Deuteriumtetrachloräthan gemessenen Raman-Frequenzen wieder.

Tabelle 2. Deuteriumtetrachloräthan.

| $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ | $J$ | $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ | $J$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4061,0 | 90 — $k$ | 3 b | 4325,0 | — 175 — $e$ | 0 |
| 4075,5 | 174 — $k$ | 3 | 4375,0 | 89 — $e$ | 4 b |
| 4084,5 | 228 — $k$ | $^1/_2$ | 4392,8 | 179 — $e$ | 4 |
| 4085,9 | 240 — $k$ | 2 | 4401,2 | 223 — $e$ | $^1/_2$ |
| 4095,0 | 291 — $k$ | $2^1/_2$ | 4404,5 | 240 — $e$ | 3 |
| 4099,0 | 315 — $k$ | 0 | 4413,9 | 290 — $e$ | 4 |
| 4104,9 | 350 — $k$ | 4 | 4419,0 | 317 — $e$ | 0 |
| 4136,2 | 533 — $k$ | $1^1/_2$ | 4426,0 | 351 — $e$ | 7 |
| 4146,1 | 403 — $i$ | 0 | 4435,5 | 399 — $e$ | 1 |
| 4151,0 | 620 — $k$ | 5 | 4442,0 | 533 — $g$ | 3 |
| 4158,0 | 295 — $h$ | 0 | 4450,0 | 2238 — $k$ | 6 |
| 4164,8 | 701 — $k$ | 2 | 4451,2 | 533 — $f$ | 0 |
| 4170,8 | 734 — $k$ | 4 | 4461,4 | 528 — $e$ | 2 |
| 4187,1 | 828 — $k$ | 1 | 4475,5 | 701 — $g$ | 1 |
| 4197,5 | 700 — $i$ | 0 | 4480,5 | 626 — $e$ | 6 |
| 4205,0 | 739 — $i$ | 0 | 4496,0 | 702 — $e$ | 2 |
| 4207,5 | 944 — $k$ | 2 | 4488,5 | 2241 — $i$ | 2 |
| 4218,0 | 1003 — $k$ | 0 | 4504,0 | 742 — $e$ | 5 |
| 4235,0 | 1098 — $k$ | 1 | 4522,0 | 830 — $e$ | 1 |
| | — 735 — $h$ | | 4524,0 | 2237 — $h$ | 0 |
| 4285,0 | — 395 — $e$ | 0 | 4546,0 | 947 — $e$ | 3 |
| 4292,1 | — 353 — $e$ | 2 | 4557,5 | 1002 — $e$ | 1 |
| 4303,1 | — 295 — $e$ | 1 | 4577,5 | 1098 — $e$ | 1 |
| 4313,0 | — 241 — $e$ | 0 | 3975,5 | 2241 — $q$ | 5 |
| 4304,2 | — 288 — $e$ | 0 | 3989,1 | 531 — $m$ | 2 |

Die Raman-Frequenzen des Deuteriumtetrachloräthans können hiernach folgendermaßen zusammengefaßt werden:

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ : | 89 | 176 | 225 | 240 | 292 | 316 | 351 | 398 | 533 | 623 | 701 | 738 |
| $J$: | 4b | 4 | $^1/_2$ | 3 | 4 | 0 | 7 | 1 | 2 | 6 | 2 | 5 |
| Isotop. $v$: | — | — | — | — | — | — | — | — | 11 | 24 | 57 | 57 |
| $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ : | 829 | 946 | 1003 | 1098 | 2239 | | | | | | | |
| $J$: | 1 | 3 | $^1/_2$ | $^1/_2$ | 5 | | | | | | | |
| Isotop. $v$: | 188 | 268 | 240 | 205 | 743 | | | | | | | |

Das Spektrum des Deuteriumtetrachloräthans ist neu untersucht worden, und wir haben mehrere neue Linien gefunden, die in der ersten Mitteilung[1]) nicht gegeben wurden. Weiter ist auch die Isotopenverschiebung, die beim Übergang von der Wasserstoff- zu der entsprechenden Deuteriumfrequenz gemessen wurde, der obenstehenden Zusammenstellung beigefügt. Für die Berechnung der Isotopenverschiebung wurden die kürzlich von Kohlrausch und Ypsilanti[2]) gemessenen Frequenzen des Tetrachloräthans zugrunde gelegt. Diese Isotopenverschiebungen sind für die Zuordnung der Linien besonders wichtig und werden später näher diskutiert.

Tabelle 3. Raman-Frequenzen eines Isomerengemisches Cis-Trans-Deuteriumdichloräthylens, Fraktion 48 bis 53°.

| $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | $J$ | $\lambda$ in Å | $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | $J$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4104,0 | 344 — $k$ | 3 | 4429,5 | 368 — $e$ | 1 |
| 4136,0 | 345 — $i$ | 0 | 4458,5 | 515 — $e$ | $^1/_2$ |
| 4157,0 | 635 — $k$ | 0 | 4467,9 | 2329 — $k$ | 4 |
| 4162,5 | 687 — $k$ | $1^1/_2$ | 4486,8 | 658 — $e$ | 1 |
| 4175,5 | 767 — $k$ | 1 | 4493,5 | 690 — $e$ | 3 |
| 4191,0 | 849 — $k$ | 0 | 4504,3 | 2320 — $i$ | 1 |
| 4216,1 | 992 — $k$ | 5 | 4526,0 | 850 — $e$ | $1^1/_2$ |
| 4292,5 | — 350 — $e$ | 1 | 4624,5 | 1323 — $e$ | 0(?) |
| 4309,5 | 1506 — $k$ | 0 | 4555,5 | 993 — $e$ | 6 |
| 4316,5 | 1544 — $k$ | $1^1/_2$ | 4640,0 | 3154 — $k$ | 0 |
| 4320,8 | 1568 — $k$ | 2 | 4664,9 | 1508 — $e$ | 2 |
| 4386,5 | 1545 — $k$ | 1 | 4673,8 | 1548 — $e$ | 3 |
| 4392,2 | 176 — $e$ | 2 | 4679,0 | 1571 — $e$ | 5 |
| 4425,5 | 348 — $e$ | 4 | 4850,0 | 2325 — $e$ | 2 |

In Tabelle 3 geben wir die gemessenen Raman-Frequenzen in einem Isomerengemisch von Cis- und Trans-Deuteriumdichloräthylen, Fraktion 48 bis 53°. Diese Frequenzen können wir auf Grund der Intensitätswechsel der Linien in den verschiedenen Fraktionen folgendermaßen auf die beiden Isomeren verteilen:

[1]) B. Trumpy, Nature l. c. — [2]) K. W. F. Kohlrausch u. G. P. Ypsilanti, ZS. f. phys. Chem. (B) **29**, 274, 1935.

Cis: 176 (6), 368 (3), 515 ($1^1/_2$), 689 (6), 850 (3), 1507 (2), 1570 (6), 2325 (6), 3154 (0)?

Trans: 346 (4), 657 (1), 765 (2), 992 (6), 1323 (0)?, 1545 (3), 1570 (6), 2325 (4), 3154 (0).

Auch in diesem Falle wurden einige neue Linien gefunden, die in unserem ersten Bericht nicht gegeben wurden.

### *4. Diskussion der Resultate.*

*a) Trimethylcarbinol* $(CH_3)_3C—OH$. Dies Molekül, das wir mit $ZXY_3$ bezeichnen werden, hat die einfache Symmetrie $C_{3v}$. Wenn wir von den hohen Wasserstoffschwingungen oberhalb 1200 $cm^{-1}$ absehen, muß deshalb das Raman-Spektrum eine recht einfache Struktur haben. Es gibt in diesem Falle drei totalsymmetrische und drei zweifach entartete Schwingungen. Das beobachtete Spektrum ist in Übereinstimmung mit der Erwartung recht einfach und die Polarisationsmessungen geben für die Zuordnung der Frequenzen wertvolle Anzeichen.

Die polarisierten Frequenzen 1009, 750 und 430 werden wir den symmetrischen, die Frequenzen 350, 462 und 910 dagegen den antisymmetrischen Schwingungstypen zuordnen. Kohlrausch[1]) hat die Schwingungsverhältnisse mehrerer ähnlich gebauter chlorsubstituierter Moleküle eingehend studiert und hat die Zuordnung der Frequenzen durchgeführt, jedoch ohne über Polarisationsmessungen zu verfügen.

In Fig. 1 sind die Raman-Spektren von $(CH_3)_4C$ und $(CH_3)_3C \cdot OH$ zusammengestellt. Das $(CH_3)_4C$-Spektrum und die Zuordnungen sind aus

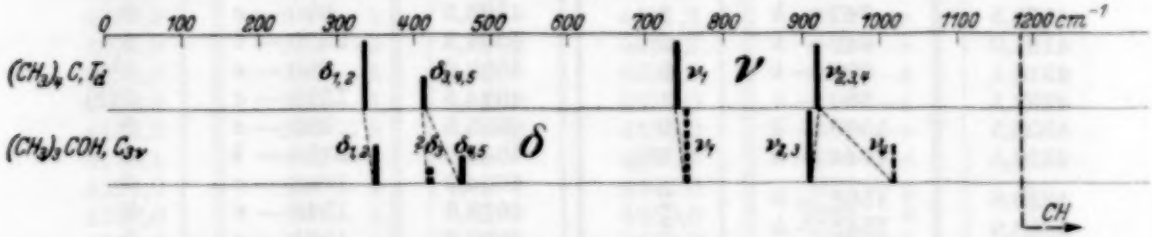



Fig. 1. Raman-Frequenzen des Trimethylcarbinols und ihre Zuordnung.

der Arbeit von Kohlrausch übernommen worden. Die Übergänge von der $T_d$- nach der $C_{3v}$-Form sind in die Figur eingezeichnet und die Zuordnungen der Carbinolfrequenzen sind beigefügt. Die polarisierten Frequenzen sind gestrichelt, die depolarisierten voll gezeichnet.

Wie man sieht, stimmen die auf Grund des $(CH_3)_4C$-Spektrums gemachten Zuordnungen mit den Polarisationsmessungen gut überein.

[1]) K. W. F. Kohlrausch, ZS. f. phys. Chem. (B) **28**, 340, 1935.

So geht die $\delta_{1,2}$-Frequenz der $T_d$-Form um 340 $cm^{-1}$ in die entsprechende $\delta_{1,2}$-Frequenz der $C_{3v}$-Form um 350 über. Diese Frequenz ist in Übereinstimmung hiermit depolarisiert gefunden. Die dreifach entartete Deformationsschwingung $\delta_{3,4,5}$ der $T_d$-Form wird in der $C_{3v}$-Form in eine zweifach entartete Frequenz $\delta_{4,5}$ und in eine totalsymmetrische $\delta_3$ aufgespaltet. Die Frequenz $\delta_{4,5}$ des Carbinols muß nach den Polarisationsmessungen mit der Frequenz um 460 identifiziert werden, während die Frequenz um 430 wahrscheinlich der totalsymmetrischen Schwingung $\delta_3$ zugeordnet werden muß. Die Linie um 430 sowie ihr Polarisationszustand ist unsicher. Die einfach totalsymmetrische Valenzschwingung $\nu_1$ der $T_d$-Form um 740 bleibt beim Übergang zur $C_{3v}$-Form unverändert und entspricht der gut polarisierten Frequenz um 750 $cm^{-1}$ des Carbinols. Endlich spaltet sich die dreifach entartete Valenzschwingung $\nu_{2,3,4}$ der $T_d$-Form, die von Kohlrausch als mit der Frequenz um 920 identifiziert wurde, beim Übergang zur $C_{3v}$-Form in zwei Schwingungen, eine totalsymmetrische $\nu_4$ und eine zweifach entartete $\nu_{2,3}$. Die erste wird mit der polarisierten Frequenz um 1009, die zweite mit der fast depolarisierten Frequenz um 910 identifiziert. Wir möchten in dieser Verbindung betonen, daß die Linie 910 nicht völlig depolarisiert gefunden wurde, eine Tatsache, die gegen diese Zuordnung zu sprechen scheint. Die Linie 910, die von der Hg-Linie *k* erregt wurde, ist aber teilweise von der stark polarisierten Frequenz 750 (von der Hg-Linie *i* erregt) überdeckt, und der angegebene Depolarisationsgrad ist vielleicht etwas zu niedrig angegeben. Wir halten deshalb die gemachte Zuordnung für die wahrscheinlichste.

*b) Raman-Effekt und freie Drehbarkeit.* Die Polarisationsmessungen im Raman-Spektrum des Tetrabromäthans schließen sich nahe an frühere Messungen an ähnlich gebauten Molekülen 1, 2-Dichlor-, 1, 2-Dibrom- und Tetrachloräthan an[1]). Diese Messungen haben in Verbindung mit der Frage nach der freien Drehbarkeit der zwei Molekülhälften gegeneinander ein besonderes Interesse. In unserer ersten Arbeit haben wir nachgewiesen, daß in den Spektren dieser Moleküle *depolarisierte Frequenzen vorhanden sind, und damit ist festgestellt, daß eine freie Drehbarkeit nicht existieren kann.* Es muß nämlich in diesem Falle eine gewisse Symmetrie vorhanden sein und es kommt dann die Trans- oder die Cis-Form oder eine Mischung der beiden Formen in Frage. In unserer ersten Arbeit haben wir die Polarisationsmessungen und die Anzahl der zu dieser Zeit beobachteten Linien mit dem Schwingungsschema der Trans-Form zusammengestellt und haben

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **93**, 624, 1935.

gezeigt, daß das gesamte Schwingungsbild unter der Annahme, daß die erwähnten Moleküle *im wesentlichen* von der Trans-Form aufgebaut sind, erklärt werden konnte.

Da die Polarisationsmessungen nicht für die Entdeckung neuer Frequenzen geeignet sind, haben wir die gesamte Anzahl der Frequenzen in den verschiedenen Spektren von den zahlreichen früheren Messungen u. a. von Kohlrausch und Mitarbeitern[1]) übernommen. In einer soeben erschienenen Arbeit berichten aber Kohlrausch und Ypsilanti[2]) über einige neuentdeckte Linien in den Spektren der oben erwähnten Moleküle und es scheint, als ob sämtliche dieser Frequenzen in das Schwingungsschema der Trans-Form nicht eingeordnet werden können, so daß auch die Cis-Form in Betracht gezogen werden muß. Da wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen besteht, werden nun genaue Intensitätsmessungen an den Linien bei variierender Temparatur neue Auskünfte über die Verteilung der zwei Formen geben können.

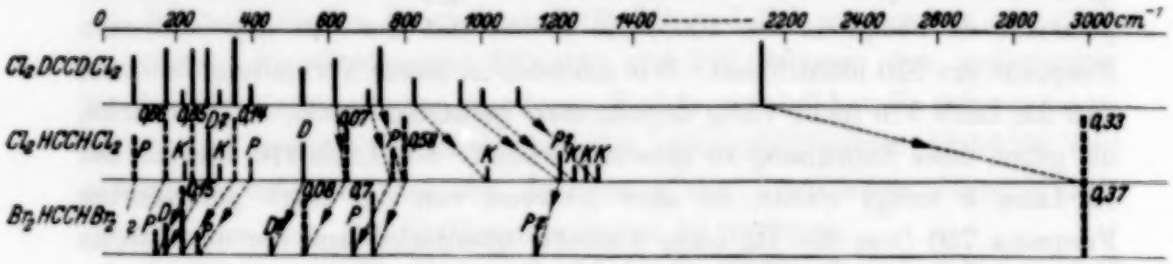



Fig. 2. Raman-Frequenzen einiger Moleküle der Form $XY_2CCY_2X$.

Solche Messungen sind hier im Gange. In Fig. 2 sind die Raman-Spektren des Tetrachloräthans, des Deuteriumtetrachloräthans und des Tetrabromäthans zusammengestellt. Im Spektrum der Deuteriumverbindung sind Polarisationsmessungen nicht ausgeführt worden, in den Spektren der übrigen Verbindungen sind die polarisierten Frequenzen gestrichelt, die depolarisierten voll eingezeichnet. Es sind auch in dem Tetrachloräthanspektrum einige sehr schwache Frequenzen, die von Kohlrausch und Ypsilanti gefunden wurden und deren Depolarisationsgrad nicht gemessen werden konnte, in der Figur wiedergegeben. Sie sind voll eingezeichnet und mit *K* bezeichnet.

Als Zusatz zu unseren früheren Resultaten ist es uns auch gelungen, den Depolarisationsgrad der Frequenzen 90, 395 und 761 des Tetrachlor-

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien Ber. **138** [2a], 635, 1929. — [2]) K. W. F. Kohlrausch u. G. P. Ypsilanti, ZS. f. phys. Chem., l. c.

äthans mit guter Sicherheit abzuschätzen. Sie sind alle polarisiert. Das Spektrum des Deuteriumtetrachloräthans ist neu aufgenommen und eine Reihe schwacher Frequenzen sind entdeckt, die in unserer ersten Mitteilung nicht angegeben wurden[1]). Die neuen Linien sind die folgenden: 89, 255, 240, 316, 829, 1003 und 1098. Die gesamte Anzahl der Linien im Deuteriumspektrum stimmte dann bis auf eine Linie mit der Linienzahl, die Kohlrausch und Ypsilanti für die entsprechende Wasserstoffverbindung angegeben haben, überein. In Fig. 2 sind die entsprechenden Linien der zwei Moleküle durch gestrichelte Linien verbunden. Solche Verbindungslinien sind auch zwischen den entsprechenden Frequenzen des Chlor- und des Bromäthans gezogen worden. Wie man sieht, stimmt die Intensität und der Depolarisationsgrad dieser entsprechenden Frequenzen der zwei ähnlich gebannten Verbindungen sehr gut überein. Leider ist es nicht gelungen, den Depolarisationsgrad der sehr schwachen Linien des Tetrabromäthans zu messen und das Spektrum ist, wie man sieht, offenbar unvollständig. Dasselbe gilt für das früher von Dadieu und Kohlrausch angegebene Spektrum (l. c.). Die Feststellung entsprechender Schwingungen sowie die gemessenen Isotopenverschiebungen für diese Verbindungen geben gute Anhaltspunkte für die Deutung der Spektren. Die schwache polarisierte Frequenz des Tetrachloräthans um 400 läßt sich wohl als die Summationsfrequenz $170 + 235$ deuten, was auch für die Deuteriumverbindung stimmen wird. Die übrigen schwachen Linien lassen sich aber nicht so leicht einordnen, indem die erheblichen Isotopenverschiebungen die Deutung als Summationsfrequenzen ohne weiteres ausschließen. Es scheint deshalb nicht möglich, diese Tetrahalogenide durch die Trans-Form allein zu erklären. Die Anzahl der Linien und die Polarisationsmessungen deuten auf die Existenz der beiden Formen Cis und Trans. Die Isotopenverschiebung der Wasserstofffrequenz C·H um 3000 werden wir später in Verbindung mit den Resultaten der Messungen an Cis- und Trans-Deuteriumdichloräthylen näher diskutieren.

*c) Cis-* und *Trans-Deuteriumdichloräthylen.* In den Tabellen 4 und 5 sind die Resultate unserer früheren Polarisationsmessungen in den Spektren von Cis- und Trans-Dichloräthylen mit den Frequenzen der entsprechenden Deuteriumverbindungen zusammengestellt. Sowohl der für die Zuordnung der Frequenzen sehr wichtige Depolarisationsgrad wie die Isotopenverschiebung beim Übergang von Wasserstoff nach Deuterium findet man in diesen Tabellen. Spätere Polarisationsmessungen an Cis- und

[1]) B. Trumpy, Nature, l. c.

Trans-Dichloräthylen von Paulsen[1]) und Heidenreich[2]) haben unsere Resultate sehr gut bestätigt.

Tabelle 4.

| Cis-Dichloräthylen | | | Cis-Deuteriumdichloräthylen | |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | $J$ | $\varrho$ | $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | Isotopenverschiebung |
| 171 | 18 | 0,50 | 171 | 0 |
| 407 | 10 | 0,84 | 368 | 40 |
| 561 | 5 | 0,88 | 515 | 46 |
| 711 | 15 | 0,07 | 689 | 22 |
| 806 | 0,5 | $D$? | — | — |
| 880 | 1 | $P$ | — | — |
| 1180 | 10 | 0,70 | 850 | 330 |
| 1586 | 15 | 0,08 | 1570 | 16 |
| 1688 | 2 | $P$ | 1507 | 181 |
| 3078 | 20 | 0,31 | 2325 | 753 |
| 3158 | 1 | $P$ | 3150? | — |

Tabelle 5.

| Trans-Dichloräthylen | | | Trans-Deuteriumdichloräthylen | |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | $J$ | $\varrho$ | $\Delta\nu$ in cm$^{-1}$ | Isotopenverschiebung |
| 350 | 20 | 0,29 | 346 | 0 |
| 752 | 5 | 0,70 | 657 | 95 |
| 840 | 6 | 0,08 | 765 | 75 |
| 1271 | 15 | 0,20 | 992 | 279 |
| 1575 | 10 | 0,08 | 1570 | 5 |
| 1625 | 0,5 | $P$ | 1323? | 302 |
| 1690 | 1 | $P$ | 1540 | 150 |
| 3072 | 10 | 0,20 | 2325 | 747 |
| 3140 | 1 | $P$ | 3150? | — |

Ein paar sehr schwache Linien 1688 und 3158 in Cis und 3140 in Trans haben wir jedoch unverbindlich als depolarisiert abgeschätzt ($D$?), während Heidenreich sie als polarisiert schätzt. Nach einer Untersuchung neuerer stärker belichteten Aufnahmen schließen wir uns in diesem Punkte seiner Auffassung an. Gestützt auf die Ultrarotmessungen von Wu[3]) und unseren Depolarisationsmessungen haben wir früher[4]) eine Zuordnung der Raman-Frequenzen vorgeschlagen, welche im wesentlichen mit derjenigen von Paulsen, die auf Grund seiner Berechnung mit Hilfe der Lechnerschen Theorie aufgestellt wurde, übereinstimmt. Einige Divergenzen bleiben aber noch übrig und wir werden deshalb die Zuordnungen kurz wiederholen. Mit Hilfe des ganzen vorliegenden Tatsachenmaterials finden wir

[1]) O. Paulsen, ZS. f. phys. Chem. (B) **28**, 123, 1935. — [2]) F. Heidenreich, ZS. f. Phys. **97**, 277, 1935. — [3]) T. Y. Wu, Phys. Rev. **46**, 465, 1934. — [4]) B. Trumpy, Norges Tekniske Höiskole. Jubiläumsschrift 1935.

für die Cis-Form: $\nu_1(\pi, s) = 3078$, $\nu_2(\pi, s) = 1586$, $\delta(\pi, s) = 1180$, $\nu(\sigma, s) = 711$, $\delta(\sigma s) = 171$. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die vorhandene Symmetrie und nicht, wie früher (l. c.) auf eine der beiden Formen des gemeinsamen Schwingungsschemas nach Mecke[1]).

Unter den antisymmetrischen Schwingungen sind die folgenden im Raman-Spektrum vorhanden: $\nu(\sigma, a) = 808$, $\delta(\pi, a) = 561$, $\delta(\sigma, a) = 407$. $\nu_1(\pi, s) = 3078$ ist die gewöhnliche C–H-Frequenz und erleidet daher in der Deuteriumverbindung eine erhebliche Verschiebung bis 2325. $\nu_2(\pi, s)$ wird als für die C–C-Bindung charakteristisch betrachtet und erleidet in Übereinstimmung hiermit eine nur unbedeutende Isotopenverschiebung. $\delta(\pi, s)$ kann als eine $\delta$(CH)-Schwingung gedeutet werden. Die Teilnahme der H-Atome an dieser Schwingung ist auch, wie die Isotopenverschiebung von 330 cm zeigt, recht groß. Die folgenden polarisierten Frequenzen 880, 1688 und 3158 sind noch nicht eingeordnet. Sie lassen sich wohl als Kombinationsfrequenzen in folgender Weise deuten:

880 ist wahrscheinlich als die Kombinationsfrequenz 170 + 711 aufzufassen. In der Deuteriumsverbindung gibt die entsprechende Frequenzsumme den Wert: 170 + 689 = 859. Die Deuteriumverbindung hat auch eine Linie um 850 $cm^{-1}$, die wir aber wegen ihrer Intensität als die $\delta(\pi, s)$-Schwingung deuten müssen. Eine Überdeckung der zwei Linien um 850 cm ist aber wohl möglich. Weiter kann man die schwache Frequenz um 3158 des Cis-Dichloräthylens als den Oberton $2 \cdot 1586$ deuten. In der Deuteriumverbindung ist auch eine Linie mit ungefähr dieser Frequenz wahrscheinlich vorhanden.

Die übrigbleibende Frequenz um 1688, die als polarisiert abgeschätzt ist, läßt sich nicht ohne Schwierigkeit in das Schwingungsschema einordnen. Die entsprechende Deuteriumlinie ist wahrscheinlich die bei 1507 liegende, mit einer Isotopenverschiebung von rund 180 $cm^{-1}$. Dies scheint eine Deutung dieser Linie als Kombinationsfrequenz auszuschließen, und es ist auch aus diesem Grunde wichtig, daß der Polarisationszustand der Linie genau gemessen wird.

Die wichtigsten Frequenzen des Trans-Dichloräthylens lassen sich folgendermaßen einordnen: $\nu_1(\pi, s) = 3072$, $\nu_2(\pi, s) = 1575$, $\delta(\pi, s) = 1271$, $\nu(\sigma, s) = 840$, $\delta(\sigma, s) = 350$. Auch in diesem Falle erleidet die $\delta(\pi, s)$- oder $\delta$(CH)-Schwingung beim Übergang in die Deuteriumverbindung eine erhebliche Isotopenverschiebung, was auf eine recht große Teilnahme des Wasserstoffs an dieser Schwingung hindeutet.

---

[1]) R. Mecke, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik Bd. 9, S. 394.

Von den übrigen Grundschwingungen ist in der Trans-Form nur die antisymmetrische Deformationsschwingung im Raman-Effekt zugelassen. Es ist aber keine vollständig depolarisierte Frequenz im Raman-Spektrum vorhanden. Zwar hat die Frequenz um 760 einen recht hohen Depolarisationsgrad, indem wir $\varrho = 0{,}7$ gefunden haben, während Paulsen $\varrho = 0{,}71 - 0{,}67$ findet; man könnte aber eine Störung der Symmetrie annehmen und in Übereinstimmung mit mehreren Fällen bei Cabannes und Rousset[1]) diese Frequenz trotzdem der Deformationsschwingung zuordnen. Eine einfache Berechnung zeigt, daß die Wasserstoffatome an dieser Schwingung recht stark teilnehmen müssen, eine Tatsache, die mit der sehr hohen Isotopenverschiebung dieser Frequenz in Übereinstimmung steht. Paulsen hat — um den Überschuß der Kernschwingungsfrequenzen der Trans-Form zu erklären — auf eine Störung der Symmetrie geschlossen, und hat die Frequenz um 760 als eine nicht mehr verbotene antisymmetrische $\nu\,(\sigma, a)$-Schwingung gedeutet. Wir werden betonen, daß die Linie 760 im Ultrarot nicht vorhanden ist (Wu, l. c.). Es bleiben noch drei polarisierte Frequenzen 1625, 1690 und 3140 übrig. Die Frequenz 1625 läßt sich als die Kombination $350 + 1270 = 1620$ deuten. Die entsprechende Kombination der Deuteriumverbindung gibt $346 + 990 = 1336$. Andeutungen einer Linie mit dieser Frequenz sind auch im Deuterium-Trans-Dichloräthylen beobachtet worden. Dasselbe gilt für die Frequenz 3140, die als Oberton $2 \cdot 1575$ gedeutet werden kann. Die Frequenz des Trans-Dichloräthylens um 1690 läßt sich als Oberton $2 \cdot 840$ deuten. Der entsprechende Oberton der Deuteriumverbindung ist: $2 \cdot 765 = 1530$, und eine Linie mit ungefähr dieser Frequenz ist auch in der Verbindung beobachtet.

*d) Die* C–H- *und* C–D-*Frequenz.* Die C–H-Frequenz ist wie bekannt vom übrigen Bau des Moleküls stark unabhängig, und man darf deshalb auf diese Schwingung mit guter Annäherung die elementare Schwingungstheorie anwenden, indem man die Schwingung von H gegen C allein betrachtet. Wenn Deuterium anstatt Wasserstoff eingeführt wird, verschiebt sich die Frequenz erheblich nach kleineren Schwingungszahlen, und es wird jetzt von Interesse sein, ob diese Verschiebung von der elementaren Theorie auch richtig wiedergegeben wird.

Wenn die Federkraft zwischen C und H, mit $f_H$ und die Federkraft zwischen C und D mit $f_D$ bezeichnet wird, können wir auf Grund der gemessenen Raman-Frequenzen das Verhältnis $f_D/f_H$ berechnen, indem:

$$\nu_H = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_H}{\mu_H}}, \quad \nu_D = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_D}{\mu_D}}$$

[1]) J. Cabannes u. A. Rousset, Ann. d. phys. **19**, 229, 1933.

ist, mit $\nu_H = 3075$ und $\nu_D = 2325$ für die Dichloräthylene und $\nu_H = 2984$ und $\nu_D = 2240$ für das Tetrachloräthan. Wir bekommen dann im ersten Falle:

$$\frac{f_D}{f_H} = 1{,}058$$

und im zweiten Falle:

$$\frac{f_D}{f_H} = 1{,}045.$$

Diese Berechnung gibt also eine Federkraft zwischen C und D, die etwas stärker sein sollte als zwischen C und H, eine Tatsache, die dafür zu sprechen scheint, daß man die hohe C – H-Frequenz in diesem Falle nicht isoliert betrachten darf, sondern auch den Zusammenhang mit den niedrigen Frequenzen berücksichtigen muß.

Zum Schluß möchten wir der Stiftung „Bergens Museums Forskningsfond", die diese Arbeit mit Geldmitteln unterstützt hat, herzlich danken.

*Bergen*, Institut für Geophysik, Dezember 1935.

# Zur Frage der Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt der Metalle.

Von **H. Kurzke** in Berlin.

(Eingegangen am 21. Dezember 1935.)

Ein Versuch, die experimentell beobachteten Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt zu erklären. Zugrunde gelegt werden eine aus der Elektronentheorie der Metalle von Rother und Bomke abgeleitete Darstellung der Austrittsarbeiten und eine bestimmte Annahme über die Änderung der Bindungsstärke der „freien" Elektronen im Schmelzpunkt.

Das Verhalten der Austrittsarbeiten in der Umgebung des Schmelzpunktes ist schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die, obwohl in der Methode verschieden, qualitativ gleiche Ergebnisse lieferten. Es handelt sich dabei um die Beobachtung der Glühemission[1]), des Photoeffektes[2]) und des mit der Austrittsarbeit in einer einfachen Beziehung stehenden normalen Kathodenfalls[3]). Die neueren Arbeiten[4]) zeigen, nach Ausschaltung der sich aus früheren Arbeiten ergebenden Fehlerquellen, die Existenz einer sprunghaften Änderung in dem Sinne, daß die Austrittsarbeit im flüssigen Zustand größer gefunden wird als im festen Zustand. Eine Ausnahme bildet Wismut, das den Sprung in umgekehrter Richtung aufweist. Über die absolute Größe läßt sich wohl noch keine endgültige Aussage machen. Immerhin dürfte, wie aus der wegen der benutzten verschiedenen Methoden bemerkenswerten Übereinstimmung in den Ergebnissen der Untersuchung von Goetz an Kupfer und des Verfassers an Zinn und Blei folgt, mit etwa 0,1 Volt die Größenordnung des Effektes getroffen sein.

Eine Deutung dieser Beobachtungen an Hand der im wesentlichen aus klassischen Anschauungen entwickelten theoretischen Formeln für den Zusammenhang von Austrittsarbeit und den Eigenschaften des Metallgitters stößt auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten.

---

[1]) S. Seiliger, Diss. Berlin 1926; A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377, 1923; **26**, 206, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 329, 1927; **43**, 329, 1927; I. Ameiser, Diss. Berlin 1931 (Cu, Ag, Au). — [2]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **53**, 494, 1929; J. Rottgardt (später erscheinende Dissertation Berlin). Die Ergebnisse einer auf Veranlassung von Herrn Prof. Wehnelt unternommenen Untersuchung verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Herrn Rottgardt (Sn, Pb, Hg, Bi). — [3]) A. Wehnelt, H. Kurzke, Ann. d. Phys. **20**, 919, 1934; (Sn, Pb, Hg) H. Kurzke, erscheint in Ann. d. Phys. (Bi). — [4]) Es sei dabei auf die unter 1, 2, 3 gesperrt gedruckt zitierten Arbeiten verwiesen.

Alle Formeln[1]), auch die, die bereits quantentheoretische Rechnungen zu Hilfe nehmen[2]), verlangen, daß die Austrittsarbeit $\varphi$ umgekehrt proportional einer Potenz von $v$, dem Atomvolumen der das Gitter bildenden Atome wird. Proportionalitätsfaktor und Potenz von $v$ haben bei den einzelnen Autoren verschiedene Werte. Unter alleiniger Berücksichtigung der Bildkräfte erhalten Schottky[1]) aus klassischen Überlegungen: $\varphi = 4 \cdot \frac{300\,\varepsilon}{d}$ ($\varepsilon$ Ladung des Elektrons, $d$ Abstand zweier Atome des Gitters), Tamm und Blochinzev[2]) mit Hilfe der Quantentheorie: $\varphi = 4\,(z/v)^{1/3}$ ($z$ die Zahl der freien Elektronen pro Atom). Unter anderen Voraussetzungen leiten Tamm und Blochinzev[2]) $\varphi = 15{,}6\,(z/v)^{2/3}$ ab.

Eine Anwendung dieser Formeln auf den Schmelzprozeß ergibt infolge der bei fast allen Metallen im Schmelzpunkt auftretenden Vergrößerungen des Atomvolumens notwendig eine Verkleinerung von $\varphi$, d. h. im flüssigen Zustand eine kleinere Austrittsarbeit als im festen Zustand. Das Umgekehrte ist der Fall. Es ist bemerkenswert, daß eine befriedigende Darstellung der experimentellen $\varphi$-Werte auf Grund dieser Formeln nicht gelingt. Die bisherigen Formeln geben also nicht nur keine Erklärung, sondern stehen sogar in direktem Widerspruch zu den Messungen. Diese Arbeit soll ein Versuch sein, dieses Mißverhältnis zu beseitigen und wenigstens ein qualitatives Verständnis zu ermöglichen. Dazu verhilft die Betrachtung einer von Rother und Bomke[3]) unter Zugrundelegung der Sommerfeldschen Elektronentheorie entwickelten Darstellung von $\varphi$, die in guter Übereinstimmung mit den beobachteten $\varphi$-Werten steht.

Gemäß der quantenmechanischen Formulierung setzt sich die Austrittsarbeit aus einem Oberflächen- und einem Volumenglied zusammen: $\varphi = W_A - \zeta$. Das Volumenglied $\zeta$ — die Sommerfeld-Fermische Grenzenergie (Nullpunktsenergie) — nimmt für völlig freie Elektronen den Wert $\zeta = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}$ an. $n$ ist gleich $(D/M)\,A$, wenn man mit einem freien Elektron pro Atom rechnet, $D$ = Dichte, $M$ = Molekulargewicht, $A$ = Zahl der Atome/cm³, $m$ = Elektronenmasse, $G$ = Quantengewicht (= 2). Das Oberflächenglied $W_A$ — die äußere Austrittsarbeit — wird halbempirisch aus der Summe, gebildet aus $\zeta$ und den experimentellen Werten

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923; eine Zusammenstellung und Diskussion findet sich bei W. Distler, G. Moench, ebenda **84**, 271, 1933. — [2]) I. Tamm u. D. Blochinzev, ebenda **77**, 774, 1932; Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 170, 1933. — [3]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933; **87**, 806, 1934.

von $\varphi$, ermittelt; es zeigt sich, daß es allgemein für eine Gruppe von Elementen in der Form $W_A = 12{,}6\,(zD/M)^{1/3}$, für die anderen Elemente in der Form $W_A = 16{,}3\,(zD/M)^{1/3}$ (also nur mit einem anderen Wert der Konstanten) dargestellt werden kann. Man beachte, worauf schon Rother und Bomke hinweisen, die Übereinstimmung der von Tamm und Blochinzev unter alleiniger Berücksichtigung der Bildkräfte hergeleiteten Formel für $\varphi$: $\varphi = 4 \cdot (z/v)^{1/3}$ und der so ermittelten Größe $W_A$. Unter Einsetzung der Zahlenwerte für $h$, $m$, $G$, $A$ folgt:

$$\varphi = c\left(\frac{zD}{M}\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3} \qquad c = \begin{cases} 12{,}6 \\ 16{,}3 \end{cases}.$$

Während für $\zeta$ mit einem freien Elektron pro Atom gerechnet wird, ist es, wie die Verfasser angeben, für $W_A$ notwendig, mit $z$ Elektronen zu rechnen, wobei für $z$ die höchste mögliche chemische Wertigkeit des betreffenden Elementes einzusetzen ist. Das könnte Bedenken für die Gültigkeit der Formel verursachen, ist jedoch auch nach einer Notiz von Sommerfeld[1]) wegen des grundverschiedenen Charakters der beiden Größen nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Die gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen erlaubt es, diese Darstellung weitergehenden Betrachtungen zugrunde zu legen.

In welcher Weise modifiziert sich diese Formel nun im Schmelzpunkt? Eine kurze Rechnung zeigt den Einfluß der Dichteänderung.

Es war

$$\varphi = W_a - \zeta = c\left(\frac{zD}{M}\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3};$$

man setze zur Abkürzung

$$C_1 = c\left(\frac{z}{M}\right)^{1/3}; \qquad C_2 = 27\left(\frac{1}{M}\right)^{2/3},$$

$$\varphi_{\mathrm{I}} = C_1 D^{1/3} - C_2 D^{2/3}.$$

Eine Dichteänderung $D \to D + \Delta D$ gibt ein

$$\varphi_{\mathrm{II}} = C_1 (D + \Delta D)^{1/3} - C_2 (D + \Delta D)^{2/3},$$

in bekannter Näherung:

$$\varphi_{\mathrm{II}} = C_1 D^{1/3}\left(1 + \frac{1}{3}\frac{\Delta D}{D}\right) - C_2 D^{2/3}\left(1 + \frac{2}{3}\frac{\Delta D}{D}\right).$$

Man bilde

$$\varphi_{\mathrm{I}} - \varphi_{\mathrm{II}} = \frac{1}{3}\frac{\Delta D}{D}\,(2 C_2 D^{2/3} - C_1 D^{1/3}) = \frac{1}{3}\frac{\Delta D}{D}\,(2\zeta - W_A).$$

---

[1]) A. Sommerfeld, Naturwissensch. **22**, 49, 1934.

Die Dichte ist im festen Zustand größer, es sei

$\varphi_{II}$ die Austrittsarbeit im festen Zustand,
$\varphi_{I}$ die Austrittsarbeit im flüssigen Zustand;

dann ist $\Delta D$ positiv anzusetzen. Es folgt $\varphi_I - \varphi_{II} > 0$, die Austrittsarbeit im flüssigen Zustand ist größer als im festen Zustand, sofern $2\,\zeta - W_A > 0$. Das ist auch im allgemeinen der Fall. So ergibt sich z. B. für Cu ein theoretischer Wert von 0,06 Volt, der dem Vorzeichen und der Größe nach mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Führt man die Rechnung auch für die anderen bisher untersuchten Metalle durch, so findet man, daß der Unterschied zwischen $2\,\zeta$ und $W_A$ so gering ist, daß sich aus der Dichteänderung Austrittsarbeitsänderungen von weniger als 0,01 Volt berechnen. Das heißt, man kann sagen, daß infolge der Aufteilung der $\varphi$-Formel in eine Differenz von zwei dichteabhängigen Gliedern der Einfluß der Dichteänderung auf den Gesamtausdruck im allgemeinen herausfällt. Dabei ändern sich $\zeta$ und $W_A$ einzeln größenordnungsmäßig um etwa 0,1 Volt.

Aus einer Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte geht hervor, daß die Dichteänderung nicht ausreicht, die Beobachtungsergebnisse zu erklären.

| | Dichte im Schmelzpunkt [1] | | $\varphi_{\text{flüssig}} - \varphi_{\text{fest}}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | fest | flüssig | beobachtet | berechnet |
| Cu | 8,41 | 7,96 | + 0,06 | + 0,06 |
| Sn | 7,18 | 6,99 | + 0,06 | $\leqslant$ + 0,01 |
| Pb | 11,00 | 10,60 | + 0,05 | $\leqslant$ + 0,01 |
| Bi | 9,67 | 10,04 | − 0,05 | $\leqslant$ + 0,01 |

Es ist ja auch nicht zu erwarten, daß die Aufhebung der Gitterstruktur in ihren Auswirkungen auf das elektrische Verhalten des Metalls nur mit der Änderung des mittleren Atomabstandes in die Rechnung eingehen sollte. Man wird annehmen, daß der Zusammenbruch des Gitters von Erscheinungen begleitet ist, die darüber hinaus eine Veränderung der charakteristischen Größen $W_A$ und $\zeta$ bedingen können.

Betrachten wir zunächst $W_A$. Es war $W_A = c\,(z D/M)^{1/3}$. Eine Änderung von $z$ im Schmelzpunkt kann auf Grund der Definition von $z$ ausgeschaltet werden. Zu einer wesentlichen Änderung des Proportionalitätsfaktors dürften keine zwingenden Gründe vorliegen. Da es sich bei den $\varphi$-Bestimmungen meist um polykristallines Material handelt, sollte die mögliche

[1] Werte entnommen von Landolt-Börnstein.

Abhängigkeit[1]) des ja halbempirisch ermittelten Proportionalitätsfaktors von der Kristallisationsform im allgemeinen herausfallen, seine eventuelle Änderung in erster Näherung gegen den Einfluß der Dichteänderung zu vernachlässigen sein. Eine andere Aussage läßt sich nicht machen. Der wesentliche Bestandteil der Veränderung des Oberflächengliedes $W_A$ im Schmelzpunkt wird also allein durch die Dichteänderung verursacht werden.

Für eine Änderung der Fermischen Grenzenergie im Schmelzpunkt ergeben sich jedoch Gründe, die ein genaueres Eingehen auf den Begriff des „freien Elektrons" im quantenmechanischen Sinne erforderlich machen.

Die Berechnung[2]) des Energiespektrums der Elektronen im Metallgitter ergibt die Existenz von Bereichen verbotener Energie, die mit solchen erlaubter Energie abwechseln. Dieses Resultat erhält man sowohl für die Annäherung von völlig freien Elektronen her (Potentialfelder des Metallgitters klein gegen die kinetische Energie der Elektronen) wie auch für die von gebundenen Elektronen her (Bindungsenergie der Elektronen groß gegen die kinetische Energie ihrer Bewegung durch das Gitter). Wären alle verfügbaren Energiebänder voll besetzt, so ergäbe das einen Isolator. Liegt jedoch die Fermische Grenzenergie in einem nicht voll besetzten Energiebereich, so stellt der Kristall einen Leiter dar. Daraus folgt z. B. für die Alkalien, daß der höchste Energiebereich nur von einem Elektron besetzt werden kann, um die Leitereigenschaften zu erhalten. Die Zahl der freien Elektronen pro Atom muß also in diesem Falle gleich Eins gesetzt werden. Es sei hier noch bemerkt, daß sämtliche Elektronen, auch die aus den innersten Schalen eines Atoms, für die Bewegung in dem Metallgitter in dem Sinne als frei anzusehen sind, als ihnen eine Bewegung durch das ganze Gitter möglich ist, sie also an kein bestimmtes Atom gebunden sind. Ein stärker gebundenes Elektron hält sich eben längere Zeit in der Umgebung eines Atoms auf, bevor es weiterwandert, als ein schwächer gebundenes. Die Bindungsstärke der Elektronen steht auch in Zusammenhang mit der Breite der Energiebereiche.

Mit einem völlig freien Elektron zu rechnen bedeutet immer eine Näherung, die mehr oder weniger gut ist, je nach dem Grad der tatsächlichen

---

[1]) Aufklärung kann hier vielleicht die Verschiedenheit der Austrittsarbeiten an verschiedenen Flächen eines Einkristalls geben, wie sie z. B. an Zn von Nitzsche, Ann. d. Phys. **14**, 463, 1932, Cu von Underwood, Phys. Rev. **47**, 502, 1935, beobachtet wurden. — [2]) Vgl. für das Folgende die Artikel im Handb. d. Exper.-Phys. **24**, 2, 1933; Sommerfeld, Bethe und von L. Nordheim in Müller-Pouillet IV/4, 1934.

Bindung des Elektrons[1]). Die Grenzenergie $\zeta$ ist nun unter der Voraussetzung völlig freier Elektronen abgeleitet worden. Außerdem wird für $n$ in der Rother-Bomkeschen Formel für alle Metalle der Wert eins gesetzt, was eine weitere Näherung bedeutet. (Eine Darstellung der $\varphi$-Werte in dieser Form ist nach Angabe von Rother und Bomke nur bei $n$ Werten zwischen eins und zwei möglich.) Nun ist bei nicht völlig freien Elektronen und komplizierterem Schalenbau als den Alkalien eine einwandfreie Definition dieser Zahl der freien Elektronen infolge der Überlappung von Energiebereichen gar nicht mehr möglich. Es ist wahrscheinlich richtig, entsprechend der quantenmechanischen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit mit $n$ als der Zahl der Elektronen zu rechnen, deren Energie in unmittelbarer Umgebung der Grenzenergie liegt, da nur diese Elektronen die für die Leitfähigkeit (und für das gesamte optische und elektrische Verhalten der Metalle?) entscheidende Rolle spielen. Die Größenordnung dürfte dabei mit $n$ Werten zwischen eins und zwei erfaßt werden. Eine Änderung dieser Größe im Schmelzpunkt ist nicht unwahrscheinlich, kann aber wegen des Zusammenhangs mit der Bindungsstärke der Elektronen nicht für sich diskutiert werden.

Für nicht völlig freie Elektronen gibt es keinen der Sommerfeldschen Formel für $\zeta$ entsprechenden Ausdruck. Nun folgt aus theoretischen Überlegungen, daß sich ein gebundenes Elektron in erster Näherung wie ein freies Elektron mit größerer Masse verhält. Unter formaler Übertragung dieses Ergebnisses auf die $\zeta$-Formel folgte daraus eine Abnahme von $\zeta$ mit zunehmender Bindungsstärke. Ob diese formale Übertragung allerdings gerechtfertigt ist, kann bezweifelt werden. (Abgesehen von vielleicht möglichen theoretischen Bedenken wird eine Änderung von $n$, die bei Änderung der Bindungsstärke möglich ist, nicht berücksichtigt.) Es wird also richtiger sein, die Grenzenergie als geschlossenen Ausdruck zu behandeln, um ihre Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Elektronen zu untersuchen. Eine theoretische Bearbeitung dieses Problems liegt meines Wissens nicht vor; es gibt jedoch eine experimentelle Untersuchung von Du Mond[2]) über den Compton-Effekt an Metallen, die aus Breite und Intensität der Compton-Linie einen Rückschluß auf die Grenzenergie ermöglicht. Dabei wird die Grenzenergie aus den Messungen, also bei nicht völlig freien Elektronen, kleiner gefunden als sie sich aus der Berechnung für

[1]) Daß die Unterschiede in der Bindungsstärke der einzelnen Metalle erheblich sind, ergibt sich, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann z. B. aus Absorptionsmessungen im Ultraroten; vgl. Handb. S. 584. — [2]) J. Du Mond, Phys. Rev. **33**, 643, 1929.

völlig freie Elektronen ergibt. Das erlaubt den Schluß, daß die Grenzenergie mit zunehmender Bindungsstärke der Elektronen abnimmt.

Betrachten wir ein Elektron, das sich gerade in der Umgebung eines Atoms aufhält: Nach einer gewissen Zeit — die ein Maß für die Bindungsstärke darstellt — geht es zum Nachbaratom über. Diese Zeit wird bestimmt durch den Einfluß der Atome des Gitters. Es ist zu erwarten, daß dieser Einfluß geringer wird, wenn sich der Atomabstand vergrößert, wie das bei dem Schmelzvorgang der Fall ist. Dann kann sich das Elektron länger in der Umgebung eines Atoms aufhalten; d. h. die Bindungsstärke der Elektronen hat gegenüber dem festen Zustand zugenommen. Umgekehrt ist, wenn beim Schmelzen eine Abstandsverringerung eintritt, wie beim Wismut, der Einfluß der Atome größer geworden, das Elektron muß schneller von Atom zu Atom wandern; die Bindungsstärke hat abgenommen. Die Änderung der Bindungsstärke im Schmelzpunkt bedeutet also im allgemeinen eine Verkleinerung, bei Wismut ein Anwachsen von $\zeta$.

Setzen wir $\varphi_{\text{flüssig}} = \varphi_{\text{fest}} + \Delta\varphi = W_A - \zeta + \Delta\varphi$, wobei unter $\Delta\varphi$ die allein durch die Dichteänderung verursachte Änderung von $\varphi$ verstanden werden soll, so haben wir für $\zeta$ nun $\zeta - \Delta\zeta$ zu schreiben ($\Delta\zeta$ negativ für Bi). Das ergibt:

$$\varphi_{\text{flüssig}} = W_A - (\zeta - \Delta\zeta) + \Delta\varphi = \varphi_{\text{fest}} + \Delta\varphi + \Delta\zeta,$$
$$\varphi_{\text{flüssig}} > \varphi_{\text{fest}},$$

für Bi mit negativem $\Delta\zeta$

$$\varphi_{\text{flüssig}} = \varphi_{\text{fest}} + \Delta\varphi - |\Delta\zeta|,$$
$$\varphi_{\text{flüssig}} < \varphi_{\text{fest}}.$$

In beiden Fällen wirkt sich die aus dem Verhalten der Bindungsstärke folgende Änderung in richtigem Sinne aus. Sie braucht nur etwa 1 bis 2% des Wertes von $\zeta$ betragen, um mit den gemessenen Sprungwerten in Übereinstimmung zu kommen.

Eine direkte Nachprüfung der Annahme über das Verhalten der Bindungsstärke der Elektronen bei Änderung des Atomabstandes wäre im Prinzip möglich (Compton-Effekt, Ultrarotuntersuchungen), jedoch mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft. Bevor eine solche Untersuchung nicht ausgeführt ist, muß es genügen, daß die Annahme nicht in Widerspruch zu anderen experimentellen Ergebnissen steht. Es ist dabei hinzuweisen auf das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeiten im Schmelzpunkt. In der quantenmechanischen Theorie der elektrischen Leitfähigkeiten[1]) erweist sich die Leitfähigkeit proportional der Bindungsstärke der

[1]) Handb. S. 524.

Elektronen[1]). Der Beitrag zur Widerstandsänderung im Schmelzpunkt, der von einer Änderung der Bindungsstärke der Elektronen herrührt, hat nach Obigem die gleiche Richtung wie die experimentell beobachtete Widerstandsänderung (Widerstandszunahme im allgemeinen, Widerstandsabnahme bei Wismut).

Zum Schluß sei noch einmal kurz auf die Rother-Bomkesche Formel und ihre Einteilung in zwei Gruppen eingegangen. Die obigen Ausführungen zeigen, daß die Berechnung von $\varphi$ nach der Rother-Bomkeschen Formel nur eine erste Näherung darstellt. Unterschiede in der Bindungsstärke der freien Elektronen und in der Zahl der freien Elektronen[2]) dürften bereits eine erhebliche Streuung der $\zeta$ ergeben, anderseits sind die experimentellen Unsicherheiten in der $\varphi$-Bestimmung (Gasbeladung . . .) doch noch recht groß. Eine eindeutige Trennung in die zwei Gruppen scheint nicht möglich, wie es auch eine nach der Rother-Bomkeschen Formel aufgestellte Zusammenstellung der neueren $\varphi$-Werte in einem Bericht[3]) in der Review of Modern Physics zeigt. Trotzdem ist der Verfasser der Ansicht, daß eine Darstellung der Austrittsarbeiten in der Form $\varphi = c\,(zD/M)^{1/3} - \zeta$ den tatsächlichen Verhältnissen recht nahe kommt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein qualitatives Verständnis der Versuchsergebnisse auf Grund einer plausiblen Annahme über das Verhalten der Bindungsstärke im Schmelzpunkt möglich ist. Es ist bemerkenswert, daß aus dieser Annahme auch die beobachteten Werte für Wismut folgen.

Diese Betrachtungen sind nicht an die spezielle Rother-Bomkesche Formel gebunden, sondern setzen nur eine Darstellung der Austrittsarbeiten in der Form $\varphi = W_A - \zeta$ voraus, wie sie die Elektronentheorie verlangt. Weiterhin muß man annehmen, daß die wesentliche Änderung von $W_A$ im Schmelzpunkt durch die Dichteänderung gegeben ist.

*Berlin*, I. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Es sei hier auch auf eine kürzlich erschienene Arbeit von W. Braunbek über die elektrische Leitfähigkeit kompromierter Metalldämpfe verwiesen. ZS. f. Phys. **97**, 482, 1935. — [2]) Rother-Bomke führen die Zweiteilung auf eine etwas verschiedene Zahl der freien Elektronen zurück. Der Grund gerade für eine Zweiteilung ist nicht ersichtlich. Nähme man für jedes Metall verschiedene $n$ Werte zwischen 1 und 1,7, so käme man bereits mit einer Konstanten aus. — [3]) J. A. Becker, Rev. of Mod. Phys. April 1935.

# Raman-Spektren organischer Borate.

Von **M. S. Joglekar** und **V. N. Thatte** in Nagpur (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1935.)

**Die Raman-Spektren von sechs organischen Boraten (Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amyl-, Isoamyl- und Phenylborat) werden untersucht. Es wird gezeigt, daß einige der $BO_3$-Frequenzen im Streuspektrum dieser Borate auftreten. Als mögliche Erklärung wird angenommen, daß dies von der Ähnlichkeit zwischen $BO_3'''$ und dem $B(OR)_3$-Molekül herrührt.**

*Einleitung.* Für eine große Anzahl von Estern anorganischer Säuren [z. B. den organischen Nitraten[1]) und Nitriten[2])] sind die Raman-Spektren eingehend untersucht worden, und es haben sich wesentliche Unterschiede zwischen den Raman-Spektren der anorganischen Nitrate auf der einen Seite und den organischen Nitraten andererseits gezeigt. Die vorliegende Arbeit berichtet ausführlich über die Raman-Streuung einiger organischer Borate.

Außerdem wurde das Raman-Spektrum von kristallisiertem Ammoniumborat untersucht und die vorläufigen Ergebnisse für dieses anorganische Borat ebenfalls gegeben, um das Verhalten der organischen und anorganischen Borate vergleichen zu können.

Die hier untersuchten organischen Borate stammten von Eastman (n-Butyl-, Amyl- und Phenylborat) und von Frenkel und Landau (Methyl- und Isoamylborat); jede Flüssigkeit wurde zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Phenylborat und Ammoniumborat wurden umkristallisiert.

Die Flüssigkeiten befanden sich in Woodschen Röhren und wurden mit einem Quecksilberbogen bestrahlt. Die Streuspektren wurden auf hochempfindlichen, passend sensibilisierten Platten mit einem E 3-Quarzspektrographen von Hilger aufgenommen. Die für die verschiedenen Borate gefundenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt.

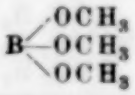
*Ergebnisse.*

*Organische Borate*: $B\begin{matrix}OR\\OR\\OR\end{matrix}$. Auf Grund der chemischen Molekülkonstitution dieser Borate erwarten wir, daß die beobachteten Ramanfrequenzen in drei deutlich voneinander unterschiedene Gruppen zerfallen.

---

[1]) A. S. Ganesan u. V. N. Thatte, Phil. Mag. **14**, 1070, 1932. — [2]) A. Dadieu, F. Jele u. K. F. W. Kohlrausch, Wien. Ber. **140** [2a], 1931.

Tabelle 1. Methylborat.



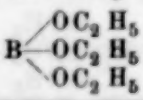
| $\lambda$ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | $\nu$ (vac) $cm^{-1}$ | Erregende Linie $\lambda$ | $\Delta\nu$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5020,5 | 1 | 19918 | 4358,3 | 3020 |
| 5000,5 | 1 | 19998 | 4358,3 | 2940 |
| 4990,9 | 1 | 20040 | 4358,3 | 2898 |
| 4790,1 | 1 diff. | 20876 | 4358,3 | 2062 |
| 4766,6 | 0 | 20979 | 4358,3 | 1959 |
| 4720,2 | 1 | 21185 | 4358,3 | 1753 |
| 4655,4 | 3 | 21480 | 4358,3 | 1458 |
| 4594,2 | 7v. diff. | 21766 | 4046,6 | 2939 |
| 4581,7 | 3 | 21826 | 4046,6 | 2880 |
| | | | 4358,3 | 1112 |
| 4564,1 | 3 | 21910 | 4358,3 | 1028 |
| 4530,1 | 0 | 22074 | 4358,3 | 864 |
| 4498,8 | 4 | 22228 | 4358,3 | 710 |
| 4485,7 | 0 | 22293 | 4347,5 | 702 |
| 4453,9 | 0 | 22452 | 4358,3 | 486 |
| 4414,9 | 1,5 | 22650 | 4046,6 | 2055 |
| 4396,1 | 1,5 | 22747 | 4046,6 | 1959 |
| 4321,2 | 1 | 23142 | 4046,6 | 1563 |
| 4301,8 | 1 | 23246 | 4046,6 | 1459 |
| 4223,9 | 2 | 23675 | 4046,6 | 1030 |
| 4200,9 | 0 | 23804 | 4077 | 712 |
| 4193,2 | 0 | 23848 | 4046 | 857 |
| 4168,8 | 3 | 23988 | 4046 | 717 |
| 4129,6 | 0 | 24215 | 4046 | 489 |

$\Delta\nu$ $cm^{-1}$ = 3020 (1), 2940 (1), 2898 (1), 2058 (1*d*), 1959 (0), 1753 (1), 1563 (0) 1459 (3), 1112 (2), 1028 (2), 860 (0), 110 (4), 488 (0).

Die erste Gruppe wird die Frequenzen enthalten, die für die C—H-Bindung in verschiedenen aliphatischen und aromatischen Radikalen *R* charakteristisch sind. In der zweiten Gruppe mögen die für die C—O-Bindung charakteristischen Frequenzen zusammengefaßt werden. Die dritte Gruppe wird diejenigen Frequenzen umfassen, die entweder für die Kohlenstoffkette oder für die Boratgruppe dieser Verbindungen charakteristisch sind.

*Gruppe I.* Bei Verbindungen, die die aliphatischen Radikale enthalten, verursacht die C–H-Bindung zwei Frequenzen $\Delta\nu = 1450$ und 2940 $cm^{-1}$. Der Einfluß des Auswechselns des aliphatischen Radikals *R* auf diese Frequenzen ist doppelter Art. Die kürzere Verschiebung bleibt immer praktisch dieselbe, ändert aber ihre Intensität beim Übergang zu höheren Reihengliedern. Die längere Verschiebung spaltet im allgemeinen auf und zeigt deutliche Struktur, wobei die relativen Intensitäten ihrer Komponenten verändert werden. Derartige Änderungen finden sich auch

Tabelle 2. Äthylborat.

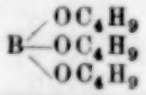


| $\lambda$ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | $\nu$ (vac) $cm^{-1}$ | Erregende Linie $\lambda$ | $\Delta\nu$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5045,4 | 1 | 19820 | 4358,3 | 3118 |
| 5025,7 | 1 | 19898 | 4358,3 | 3040 |
| 5009,7 | 1 | 19961 | 4358,3 | 2977 |
| 4655,2 | 3 | 21481 | 4358,3 | 1457 |
| 4646,7 | 0 | 21521 | 4358,3 | 1417 |
| 4632,3 | 0 | 21588 | 4358,3 | 1350 |
| | | | 4046,6 | 3117 |
| 4619,2 | 0 | 21649 | 4358,3 | 1289 |
| | | | 4046,6 | 3056 |
| 4602,9 | 1 | 21728 | 4358,3 | 1210 |
| | | | 4046,6 | 2977 |
| 4592,5 | 3 | 21775 | 4358,3 | 1163 |
| | | | 4046,6 | 2930 |
| 4581,9 | 1 | 21825 | 4358,3 | 1113 |
| 4569,7 | 2 diff. | 21883 | 4358,3 | 1055 |
| 4502,2 | 2 diff. | 22211 | 4358,3 | 727 |
| 4479,7 | 2 diff. | 22323 | 4358,3 | 615 |
| 4471,6 | 0 | 22363 | 4358,3 | 575 |
| 4378,6 | 0 | 22838 | 4046,6 | 1867 |
| 4371,4 | 0 | 22876 | 4046,6 | 1829 |
| 4301,8 | 2 diff. | 23246 | 4046,6 | 1459 |
| 4283,3 | 0 | 23346 | 4046,6 | 1359 |
| 4269,3 | 0 | 23423 | 4046,6 | 1289 |
| 4247,2 | 0 | 23545 | 4046,6 | 1160 |
| 4227,2 | 0 | 23656 | 4046,6 | 1050 |
| 4208,1 | 0 | 23764 | 4046,6 | 941 |
| 4199,1 | 2 | 23815 | 4046,6 | 890 |
| 4192,8 | 0 | 23850 | 4046,6 | 855 |
| 4170,6 | 2 | 23977 | 4046,6 | 728 |
| 4141,3 | 2 | 24130 | 4046,6 | 575 |
| 4130,6 | 1 | 24210 | 4046,6 | 495 |
| 4101,4 | 1 | 24382 | 4046,6 | 323 |
| 4093,0 | 1 | 24432 | 4046,6 | 273 |
| 4087,4 | 1 | 24465 | 4046,6 | 240 |

$\Delta\nu$ $cm^{-1}$ = 3118, 3040, 2977, 2930, 1867 (0), 1829 (0), 1457 (3), 1355 (0), 1289 (0), 1210 (0), 1160 (3), 1113 (1), 1055 (2), 941 (0), 890 (2), 855 (0), 727 (2), 615 (0), 557 (2), 495 (1), 323 (1), 273 (1), 240 (1).

in den Raman-Spektren organischer Nitrate und Alkohole. Die C–H-Bindung aromatischer Verbindungen hat charakteristische Frequenzen in der Nähe von $\Delta\nu = 1600$ und 3050 $cm^{-1}$. Diese beiden Verschiebungen bleiben praktisch unverändert in weit voneinander verschiedenen Ringverbindungen. So haben sie in Äthylbenzol die Werte 1606 und 3057. In Pyridin betragen ihre Werte 1576 und 3055, während in Phenol eine neue Frequenz 3384 außer 1604 und 3062 erscheint. Diese Frequenzen lassen

Tabelle 3. Butylborat.



| $\lambda$ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | $\nu$ (vac) cm$^{-1}$ | Erregende Linie $\lambda$ | $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5007,4 | 2 | 19970 | 4358,3 | 2968 |
| 4978,3 | 2 | 20087 | 4358,3 | 2851 |
| 4971,3 | 2 | 20115 | 4358,3 | 2823 |
| 4824,3 | 0 | 20728 | 4358,3 | 2210 |
| 4653,8 | 2 | 21488 | 4358,3 | 1450 |
| 4636,0 | 2 | 21570 | 4358,3 | 1368 |
| 4622,1 | 2 | 21635 | 4358,3 | 1303 |
| | | | 4347 | 1368 |
| 4612,5 | 1 | 21680 | 4358,3 | 1258 |
| 4595,2 | 3 | 21762 | 4046,6 | 2943 |
| 4580,2 | 3 | 21833 | 4358,3 | 1105 |
| | | | 4046,6 | 2872 |
| 4571,9 | 1 | 21873 | 4358,3 | 1065 |
| 4551,6 | 1 | 21970 | 4358,3 | 968 |
| 4538,0 | 1 | 22036 | 4358,3 | 902 |
| 4521,8 | 2 | 22115 | 4358,3 | 823 |
| 4500,8 | 0 | 22218 | 4358,3 | 720 |
| 4472,0 | 0 | 22361 | 4358,3 | 577 |
| 4452,4 | 0 | 22460 | 4358,3 | 478 |
| 4301,1 | 1 Bande | 23255 | 4046,6 | 1450 |
| 4284,8 | 1 Bande | 23338 | 4046,6 | 1367 |
| 4265,0 | 0 | 23447 | 4046,6 | 1258 |
| 4236,4 | 0 | 23605 | 4046,6 | 1100 |
| 4189,4 | 0 | 23870 | 4046,6 | 835 |
| 4169,1 | 0 | 23986 | 4046,6 | 719 |

$\Delta\nu$ = 2968 (2), 2943, 2872, 2851, 2823 (2), 2210 (0), 1450 (2), 1368 (2), 1303 (1), 1258 (1), 1102 (1), 1065 (1), 968 (1), 902 (1), 829 (2), 720 (0), 577 (0), 478 (0).

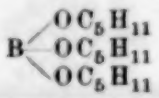
sich im Phenylborat leicht wiederfinden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle A zusammengestellt.

*Gruppe II.* Die Verschiebung $\Delta\nu = 1050$ cm$^{-1}$ wird im allgemeinen der C–O-Gruppe zugeschrieben. Beim Verfolgen einer homologen Reihe verursacht die zunehmende Komplizierung des Moleküls eine geringe Veränderung des Betrages dieser Verschiebung und es treten einige neue Frequenzen auf. Ein Vergleich zwischen den Alkoholen und dem zugehörigen Borat folgt in Tabelle B.

*Gruppe III.* Wie oben gesagt wurde, werden die noch übrigen Frequenzen in dieser Gruppe zusammengefaßt (Tabelle C).

*Methylborat.* Beschäftigen wir uns zuerst mit dem einfachsten der untersuchten Borate, dem Methylborat, so finden wir, daß eine Verschiebung

Tabelle 4. Amylborat.



| λ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | ν (vac) cm⁻¹ | Erregende Linie λ | Δν cm⁻¹ |
|---|---|---|---|---|
| 4991,1 | 1 | 20036 | 4358,3 | 2902 |
| 4978,8 | 1 | 20085 | 4358,3 | 2853 |
| 4747,5 | 1 diff. | 21064 | 4358,3 | 1874 |
| 4686,5 | 1 diff. | 21338 | 4358,3 | 1600 |
| 4652,7 | 3 diff. | 21493 | 4358,3 | 1445 |
| 4620,4 | 3 diff. | 21643 | 4358,3 | 1295 |
| 4583,8 | 5 diff. | 21816 | 4358,3 | 1122 |
| | | | 4046,6 | 2889 |
| 4577,3 | 5 diff. | 21847 | 4358,3 | 1091 |
| | | | 4046,6 | 2853 |
| 4552,0 | 0 | 21968 | 4358,3 | 970 |
| 4538,1 | 1 | 22036 | 4358,3 | 902 |
| 4523,5 | 1 | 22107 | 4358,3 | 832 |
| 4492,7 | 0 | 22258 | 4358,3 | 670 |
| 4462,2 | 1 diff. | 22410 | 4358,3 | 528 |
| 4312,3 | 1 | 23189 | 4046,6 | 1516 |
| 4298,9 | 1 | 23362 | 4046,6 | 1443 |
| 4272,3 | 0 | 23407 | 4046,6 | 1298 |
| 4249,7 | 0 | 23531 | 4046,6 | 1174 |
| 4212,5 | 0 | 23739 | 4046,6 | 966 |
| 4189,4 | 0 | 23870 | 4046,6 | 835 |
| 4160,6 | 0 | 24035 | 4046,6 | 670 |
| 4136,5 | 0 | 24175 | 4046,6 | 530 |

$\Delta\nu$ cm$^{-1}$ = 2902 (1), 2853 (1), 1874 (1 *d*), 1600 (1 *d*), 1516 (0), 1443 (3 *d*), 1296 (3 *d*), 1174 (0), 1122 (1), 1091 (1), 966 (0), 902 (1), 834 (1), 670 (0), 529 (1).

von $\Delta\nu = 710$ cm$^{-1}$ besonders stark auftritt. Auch die Raman-Linien, die 2058 und 1959 cm$^{-1}$ entsprechen, haben hohe Intensität. Es läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob die Verschiebung 1112 cm$^{-1}$ der dritten oder der zweiten Gruppe zuzurechnen ist. Aber auf Grund des Vergleichs mit Methylalkohol und anderen Methylestern sind wir geneigt, sie der Gruppe III einzufügen. Dann sind also die für die Boratgruppe charakteristischen Frequenzen im Methylborat 2058, 1959, 1112 und 710 cm$^{-1}$, von denen die letzte die stärkste ist.

*Äthylborat.* In dieser Verbindung sind die für die Boratgruppe charakteristischen Frequenzen 1160, 727, 575 und 1113, in welcher Reihenfolge ihre Intensitäten abnehmen. Die Frequenz 727 ist völlig scharf und stark. Sie entspricht der Frequenz 710 im Methylborat, 720 im Butylborat und 698 im Phenylborat. Die Frequenz 1113 entspricht 1112 im Methylborat und 1119 im Phenylborat.

Tabelle 5. Isoamylborat.
$\{(H_3C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2O\}_3B$.

| $\lambda$ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | $\nu$ (vac) cm$^{-1}$ | Erregende Linie $\lambda$ | $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4980,3 | 1 | 20079 | 4358,3 | 2859 |
| 4934,5 | 0 | 20265 | 4358,3 | 2673 |
| 4694,4 | 1 *d* | 21302 | 4358,3 | 1636 |
| 4677,4 | 0 | 21379 | 4358,3 | 1569 |
| 4655,9 | 2 *d* | 21478 | 4358,3 | 1460 |
| 4625,5 | 2 *d* | 21619 | 4358,3 | 1319 |
| 4612,2 | 1 | 21681 | 4358,3 | 1256 |
| 4603,1 | 5 | 21724 | 4046,6 | 2981 |
| 4598,4 | 5 | 21747 | 4046,6 | 2958 |
| 4581,6 | 5 Bande | 21826 | 4358,3 | 1112 |
| | | | 4046,6 | 2879 |
| 4576,2 | 5 | 21852 | 4358,3 | 1086 |
| | | | 4046,6 | 2853 |
| 4549,5 | 2 | 21980 | 4358,3 | 958 |
| 4512,9 | 2 | 22159 | 4358,3 | 779 |
| 4476,7 | 1 | 22338 | 4358,3 | 600 |
| 4453,3 | 0 | 22455 | 4358,3 | 483 |
| 4432,8 | 0 | 22559 | 4358,3 | 379 |
| 4404,5 | 1 | 22704 | 4358,3 | 234 |
| 4324,2 | 0 | 23126 | 4046,6 | 1579 |
| 4301,4 | 0 | 23248 | 4046,6 | 1457 |
| 4276,0 | 0 | 23386 | 4046,6 | 1319 |
| 4264,7 | 1 | 23448 | 4046,6 | 1257 |
| 4242,0 | 0 | 23585 | 4046,6 | 1120 |
| 4210,8 | 0 | 23748 | 4046,6 | 957 |
| 4179,7 | 0 | 23925 | 4046,6 | 780 |
| 4148,5 | 0 | 24105 | 4046,6 | 600 |

$\Delta\nu$ = 2981, 2958, 2853, 1636 (1 *d*), 1574 (0), 1460 (2 *d*), 1319 (2 *d*), 1256 (1), 1116 (2), 1086 (2), 958 (2), 780 (2), 600 (1), 483 (0), 379 (0), 234 (1).

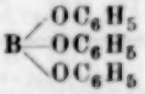
*Butylborat.* Die stärksten Frequenzen sind 1368, 720, 577 und 478 cm$^{-1}$. Die Frequenz 1368 ist eine bekannte Alkoholfrequenz, ist aber merkwürdigerweise bisher im Raman-Spektrum des Butylalkohols[1]) nicht gefunden worden.

*Amylborat.* Die Frequenzen, die für diese Flüssigkeit charakteristisch zu sein scheinen und nicht bei dem entsprechenden Alkohol auftreten, sind 1874, 1600, 1516, 1296, 1174, 670 und 529 cm$^{-1}$; unter ihnen sind 1296, 1874 und 529 recht stark. Bemerkenswert an allen diesen Verschiebungen ist nur, daß sie diffus sind.

*Isoamylborat.* Die einzigen Frequenzen, die im Isoamylalkohol nicht vorhanden sind, sind 1574 und 600 cm$^{-1}$. Diese Flüssigkeit scheint die größte Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Alkohol aufzuweisen.

[1]) G. V. Nevgi u. Kulkarni Jatkar, Ind. Journ. Phys. **8**, 397, 1933; vgl. auch K. F. W. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt.

Tabelle 6. Phenylborat.



| λ (vac) verschoben | Intensität geschätzt | ν (vac) cm⁻¹ | Erregende Linie Å | Δν cm⁻¹ |
|---|---|---|---|---|
| 4796,04 | 0 | 20855 | 4358,3 | 2083 |
| 4751,9 | 0 | 21044 | 4358,3 | 1894 |
| 4690,7 | 1 | 21319 | 4358,3 | 1619 |
| | | | 4046,6 | 3386 |
| 4666,2 | 2 | 21431 | 4358,3 | 1507 |
| 4634,8 | 2 | 21576 | 4358,3 | 1362 |
| 4622,9 | 0 | 21631 | 4046,6 | 3074 |
| 4607,6 | 0 | 21703 | 4358,3 | 1235 |
| 4598,7 | 2 | 21745 | 4358,3 | 1193 |
| 4583,1 | 0 diff. | 21819 | 4358,3 | 1119 |
| 4578,1 | 0 diff. | 21843 | 4358,3 | 1095 |
| 4560,8 | 2 | 21926 | 4358,3 | 1012 |
| 4536,7 | 0 | 22042 | 4358,3 | 896 |
| 4523,4 | 0 | 22107 | 4358,3 | 831 |
| 4508,8 | 0 | 22179 | 4358,3 | 759 |
| 4496,4 | 0 | 22240 | 4358,3 | 698 |
| 4479,8 | 0 | 22322 | 4358,3 | 616 |
| 4260,5 | 1 | 23471 | 4046,6 | 1234 |
| 4252,6 | 0 | 23515 | 4046,6 | 1190 |
| 4235,4 | 1 | 23610 | 4046,6 | 1095 |

$\Delta\nu$ = 3386, 3074, 2087 (0), 1894 (0), 1619 (1), 1507 (2), 1362 (2), 1235 (0), 1193 (2), 1119 (0), 1095 (0), 1012 (2), 896 (0), 831 (0), 759 (0), 698 (0), 616 (0).

*Phenylborat.* Diese Substanz wurde in Lösung untersucht. Die Frequenzen 2087, 1894, 1507, 1235, 1119, 1095, 896, 698 $cm^{-1}$ sind im Phenol nicht beobachtet; unter ihnen sind 1507 und 1119 die stärksten.

Für diese Flüssigkeiten ist nichts über die Absorption im Ultrarot bekannt, was zum Vergleich mit den obigen Ergebnissen nützlich wäre. Wir haben daher im hiesigen Laboratorium diesbezügliche Versuche in Angriff genommen.

Eine Betrachtung dieser Spektren läßt leicht wenigstens für den Fall der einfacheren Borate (z. B. Methyl-, Äthyl- und Phenylborat) erkennen, daß einige Frequenzen in der Reihe erhalten bleiben. Der Sitz dieser Frequenzen ist offenbar die $BO_3$-Gruppe, die die einzige gemeinsame Gruppe dieser Borate ist. Die Beziehung dieser Frequenzen zu den Frequenzen des $BO_3$-Ions wird im folgenden Teil besprochen.

*Ionenfrequenzen.* Die normalen Schwingungsarten eines Ions oder Moleküls vom Typ $XO_3$ sind von verschiedenen Forschern berechnet worden. Auf Grund von Kristallgitterdaten ist dem $BO_3$-Ion eine ebene Gestalt

Tabelle A.

| Substanz | Kürzere Verschiebung | Weitere Verschiebung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Methylborat . . . | 1459 | 3020 | 2940 | 2898 | |
| Äthylborat . . . . | 1457 | 3118 | 3040 | 2977 | 2939 |
| Buthylborat . . . . | 1450 | 2968 | 2943 | 2871 | 2851 |
| Amylborat . . . . | 1443 | 2902 | 2853 | | |
| Isoamylborat . . . | 1457 | 2981 | 2958 | 2853 | |
| Phenylborat . . | 1619<br>1012 | 3074 | 3386 | | |

Tabelle B.

| | Alkohol | | | | Borat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methyl- | 1031 | | | | | 1028 | |
| Äthyl- | 1047 | | | | | 1055 | |
| Butyl- | 950 | 1050 | 1115 | | 968 | 1065 | 1105 |
| Amyl- | 964 | 1019 | 1070 | 1116 | 970 | 1091 | 1122 |
| Isoamyl- | 940 | 1050 | 1123 | 1166 | 958 | 1086 | 1116 |
| Phenyl- | 1178 | | | | | 1193 | |

Tabelle C.

| Substanz | $\Delta\nu$ in Gruppe III | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylborat | 2058<br>(1 *d*) | 1959<br>(0) | 1753<br>(1) | 1563<br>(0) | 1112<br>(1) | 860<br>(0) | 710<br>(4) | 488<br>(0) | | | | | | | | | |
| Äthylborat | 1867<br>(0) | 1829<br>(0) | 1355<br>(0) | 1289*<br>(0) | 1210<br>(0) | 1160<br>(35) | 1113<br>(1) | 941<br>(0) | 890*<br>(25) | 855<br>(0) | 727<br>(25) | 615<br>(0) | 575<br>(25) | 495<br>(1) | 323<br>(1) | 273<br>(1) | 240<br>(1) |
| Butylborat | 1368<br>(2) | 1303*<br>(1) | 1258*<br>(1) | 902<br>(1) | 829*<br>(2) | 720<br>(0) | 577<br>(0) | 478<br>(0) | | | | | | | | | |
| Amylborat | 1874<br>(1 *d*) | 1600<br>(1 *d*) | 1516<br>(0) | 1296<br>(3 *d*) | 1174<br>(0) | 902*<br>(1) | 834*<br>(1) | 670<br>(0) | 529<br>(1) | | | | | | | | |
| Isoamylborat | 1636<br>(1 *d*) | 1574<br>(0) | 1319*<br>(2 *d*) | 1256*<br>(1) | 780*<br>(2) | 600<br>(1) | 483*<br>(0) | 379*<br>(0) | 234*<br>(1) | | | | | | | | |
| Phenylborat | 2087<br>(0) | 1894<br>(0) | 1507<br>(2) | 1362*<br>(2) | 1235<br>(0) | 1119<br>(0) | 1095<br>(0) | 896<br>(0) | 831*<br>(0) | 759*<br>(0) | 698<br>(0) | 616*<br>(0) | | | | | |

Die mit * bezeichneten Frequenzen sind in dem entsprechenden Alkohol vorhanden.

zugeschrieben worden, und vor kurzem haben Sen und Sen Gupta[1]) diese Ansicht durch Ultrarotbeobachtungen gestützt. Von den vier für eine derartige Konfiguration dynamisch möglichen Grundfrequenzen haben die genannten Forscher drei gefunden, nämlich $\nu_1 = 11{,}0\ \mu$, $\nu_2 = 7{,}5\ \mu$, $\nu_3 = 14{,}0\ \mu$ und von der vierten, optisch inaktiven Frequenz wurde angenommen, daß sie bei $\nu_4 = 9{,}0\ \mu$ liegt. $\nu_1$ ist eine einfache Grundschwingung,

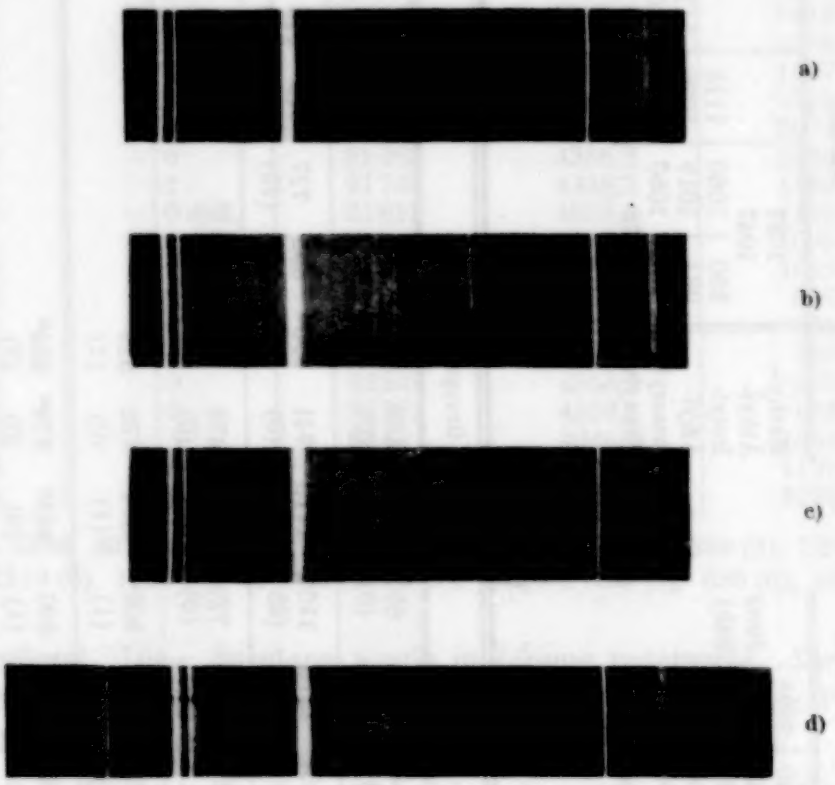



Fig. 1.
a) Methylborat. b) Butylborat. c) Amylborat. d) Isoamylborat.

die der Schwingung des B-Atoms senkrecht zur Ebene des Sauerstoffatomdreiecks entspricht; $\nu_2$ und $\nu_3$ sind beide doppelt und entsprechen den Schwingungen der vier Atome in der Gleichgewichtsebene.

Um zu finden, welche dieser Ionenfrequenzen im Raman-Spektrum der anorganischen Borate vorkommen, unternahmen wir eine vorläufige Untersuchung von kristallinischem Ammoniumborat. Die Ionenfrequenzen sind 1100 und 714 $cm^{-1}$; außer diesen beiden erhalten wir 525 und 420 $cm^{-1}$; die beiden ersteren sind die stärkeren. Um zu bestimmteren Aussagen über

[1]) M. K. Sen u. A. K. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **9**, 433, 1935.

diese im Raman-Spektrum auftretenden Ionenfrequenzen zu gelangen, ist ein ausgedehntes Studium verschiedener anorganischer Borate notwendig.

Kehren wir nun zum Fall der organischen Borate zurück und beschäftigen uns mit dem Methylborat, so finden wir zwei der vier Ionenfrequenzen; sie liegen bei 1112 und 714 $cm^{-1}$. Die Frequenz 714 ist stärker als 1112, welche die optisch inaktive ist. Optisch inaktive Frequenzen sind im allgemeinen intensiver als die übrigen. Eine derartige Intensitätsumkehrung ist im Raman-Spektrum des $BCl_3$[1]) bemerkt worden. Äthylborat liefert 727 und 1113 $cm^{-1}$, von denen 727 die stärkere ist. Butylborat liefert ebenfalls eine Frequenz 720; da die in der Nähe von 1100 $cm^{-1}$ liegende Verschiebung im entsprechenden Alkohol auftritt, kann sie nicht eindeutig der $BO_3$-Gruppe zugeschrieben werden. Weder Amyl- noch Isoamylborat zeigen eine der besprochenen Frequenzen. Phenylborat liefert 1119 und 698 $cm^{-1}$.

Der Umstand, daß der Betrag dieser Frequenzen nicht nennenswert veränderlich ist, deutet darauf hin, daß die $BO_3$-Gruppe ungehindert ihre charakteristischen Frequenzen hervorbringen kann. Dies liegt wahrscheinlich an der Ähnlichkeit zwischen dem $BO_3$-Ion und dem $B(OR)_3$-Molekül wenigstens dann, wenn $R$ ein einfaches Radikal ist.

Unser bester Dank gebührt den Behörden der Universität Nagpur für ein Forschungsstipendium für die Unkosten dieser Untersuchung. Dem Direktor des College of Science, Herrn M. L. De möchten wir unseren Dank für die im Laboratorium gewährte Gastfreundschaft aussprechen.

*Nagpur* (*Indien*), College of Science, Oktober 1935.

---

[1]) S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **5**, 73, 1930.

# Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. II.

Von **J. Engl** und **J. Fölmer** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1935.)

**Mit einem früher angegebenen Verfahren wird die Kegeldruckhärte von polykristallinem Wolfram und Molybdän bis etwa 1900° C und von Kupfer-Nickellegierungen bis zum Schmelzpunkt untersucht.**

*1. Einleitung und Meßanordnung.* In Fortsetzung unserer Untersuchungen der Härte von Metallen soll im folgenden berichtet werden über einige Ergebnisse an den beiden Metallen Molybdän und Wolfram in polykristallinem Zustand und an dem binären System Kupfer—Nickel. Die Meßanordnung ist für diese Untersuchung die gleiche geblieben, wie sie bereits in unserer ersten Veröffentlichung beschrieben wurde[1]). Die Temperaturbestimmung der Prüfstücke wurde mit größerer Genauigkeit als in unserer ersten Arbeit durchgeführt. Bis zu 1000° C wurde die Temperatur des Prüfstückes mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement festgestellt, das in einer seitlichen Bohrung im Prüfstück untergebracht war. Bei den Temperaturen von 1000 bis 2000° C wurde dasselbe Strahlungspyrometer verwendet, wie in unserer ersten Veröffentlichung. Die Zuverlässigkeit unserer Temperaturmessungen wurde jedoch auf folgende Weise vergrößert. An die Stelle des Probestückes, an der ungefähr nachher die Eindrücke bei der Härtebestimmung gemacht wurden, wurden kleine Stückchen aus reinem Zinn, Antimon, Silber, Platin und Gold gelegt und deren Schmelzpunkt durch eine entsprechende Beobachtungseinrichtung am Ofen visuell mit einem Fernrohr verfolgt. Die Probestreifchen aus den genannten Stoffen waren 0,1 mm stark und etwa 5 mm lang. Es gelang durch allmähliche Steigerung der Ofenheizung in bekannter Weise mit Genauigkeit die Schmelztemperatur entweder thermoelektrisch oder pyrometrisch zu messen. Auf diese Weise ermittelten wir im ganzen Temperaturbereich Korrektionen für unsere vom Thermoelement bzw. Glühfadenpyrometer gelieferten Temperaturen. Dies schien uns wichtig, da es auf diese Weise möglich war, mit einer größeren Gewißheit die tatsächlich am Eindrucksort vorhandene Temperatur zu bestimmen. Die Temperaturbestimmungen waren bis auf $\pm$ 10° genau.

[1]) J. Engl u. G. Heidtkamp, ZS. f. Phys. **95**, 30, 1935, im folgenden zitiert als TH. 1.

*2. Ergebnisse an Wolfram und Molybdän.* Die untersuchten Stoffe, Molybdän und Wolfram und Kupfer-Nickellegierungen, wurden als Prüfstücke von $8 \times 9\,mm^2$ Fläche und 4 mm Dicke verwendet. Alle Prüfstücke wurden vor dem eigentlichen Versuch bei ungefähr 1000° C eine halbe Stunde getempert, um nach Möglichkeit die bei der Herstellung der Prüfstücke auftretenden Kaltverfestigungen zu entfernen. Bei allen Messungen verwendeten wir die gleiche aufgelegte Drucklast $P$ von 8,6 kg. Die Zeit, während die Drucklast auf Prüfspitze und Probe einwirkte, wurde mittels Stoppuhr genau auf 1 Minute begrenzt. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Eindrücke gemacht und die von den Eindrucksbegrenzungslinien umschlossenen Flächen in der gleichen Weise wie früher ausgemessen und damit die Härtezahlen

$$H_1 = \frac{P}{F}$$

berechnet. Bei der Ausmessung der Flächen wurden jeweils drei verschieden orientierte Durchmesser für jede Fläche gemessen und der Mittelwert aus diesen Durchmessern genommen. Letzteres war nötig, da sich des öfteren herausstellte, daß trotz der vorangegangenen Temperung der Prüfstücke die Eindruckbegrenzungslinien eine von der Kreisform merklich abweichende elliptische Gestalt aufwiesen, die eindeutig auf eine nicht gänzlich beseitigte Inhomogenität der Prüfstücke zurückzuführen war. Der Fehler bei der Flächenbestimmung war maximal 2%. Die verwendeten Wolfram- und Molybdänproben sind durch ein Sinterverfahren bei hohen Temperaturen hergestellt, wie es in der Glühlampenindustrie für die Zubereitung dieser Metalle üblich ist[1]).

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse an den beiden Metallen wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Eine merkliche Entfestigung, d. h. Abnahme der Härte mit der Belastungsdauer, wurde bei Molybdän und Wolfram erst bei einer Temperatur von 1300° C beobachtet.

Tabelle 1. Polykristallines Wolfram.

| $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 261,7 | 698 | 90,6 | 1294 | 57,4 |
| 92 | 208,9 | 806 | 82,6 | 1421 | 50,0 |
| 161 | 163,4 | 941 | 74,1 | 1518 | 43,8 |
| 290 | 125,8 | 977 | 72,8 | 1629 | 40,4 |
| 521 | 100,4 | 1150 | 61,9 | 1815 | 30,8 |

[1]) Für die Unterstützung unserer Arbeit durch Zurverfügungstellen von Material sind wir Herrn Dr. E. Friedrich von der Osramgesellschaft zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle 2. Polykristallines Molybdän.

| $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 159,2 | 681 | 77,0 | 1610 | 22,1 |
| 80 | 135,8 | 881 | 65,2 | 1663 | 19,5 |
| 142 | 124,0 | 987 | 58,5 | 1727 | 16,9 |
| 205 | 113,6 | 1089 | 50,9 | 1802 | 14,1 |
| 347 | 100,8 | 1243 | 40,6 | 1857 | 12,6 |
| 520 | 89,1 | 1371 | 33,9 | | |

Wir konnten jedoch nicht eine Entfestigungszahl in der gleichen Weise, wie wir es in unserer ersten Arbeit getan hatten, ermitteln, da die erforderlichen langen Beobachtungszeiten unseren Kohlerohrofen sehr mitgenommen hätten.

Von großem Interesse ist die Tatsache, daß die Abhängigkeit der Härte von der Temperatur für die beiden Metalle Wolfram und Molybdän eine

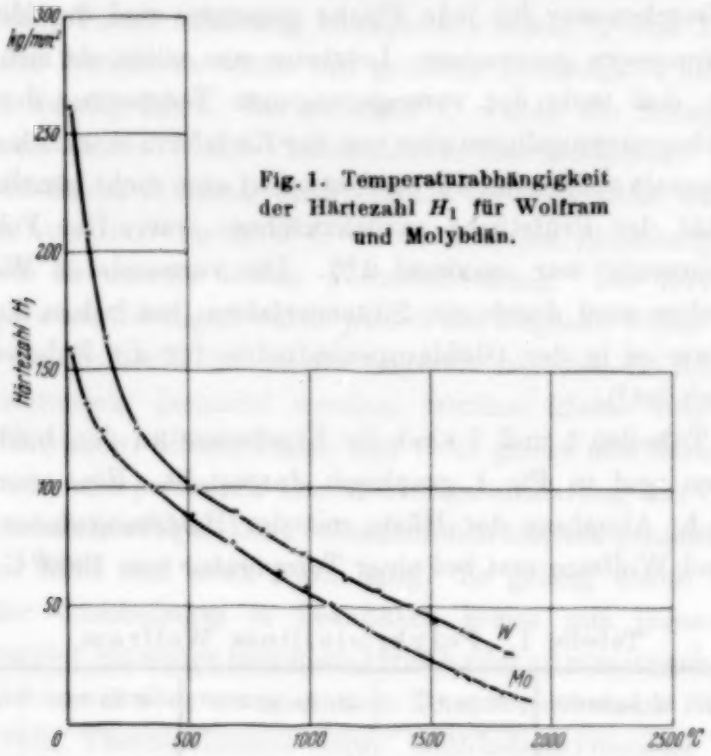



Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Härtezahl $H_1$ für Wolfram und Molybdän.

erheblich andere ist, als es sich für polykristallines und Einkristallkupfer in unserer ersten Arbeit ergeben hatte. Während bei Kupfer von Zimmertemperatur ausgehend zunächst ein langsamerer Abfall der Härte zu verzeichnen ist, der dann bei 400° C in einen schnelleren Abfall und kurz vor dem Schmelzpunkt wieder in einen langsameren Abfall übergeht, ist bei Wolfram und Molybdän bereits bei Zimmertemperatur ein steiler Abfall

zu verzeichnen, der dann bereits bei 300 bis 400° C in einen langsameren Abfall bis zur erreichten Maximaltemperatur von ungefähr 1900° C übergeht.

In Fig. 2 sind die Abhängigkeiten der Härte für Kupfer und Nickel (erstere aus TH. 1 entnommen) zum Vergleich gebracht. Die Werte sind

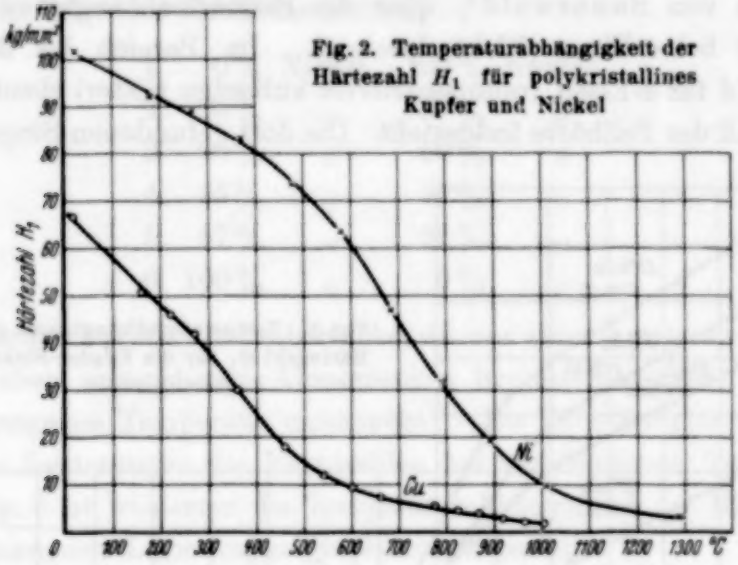



Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Härtezahl $H_1$ für polykristallines Kupfer und Nickel

in den Tabellen 3 und 4 angegeben, wobei die Werte für Kupfer unsere erste Veröffentlichung ergänzen sollen und die für Nickel aus dem Abschnitt 3 dieser Arbeit stammen.

Tabelle 3. Polykristallines Kupfer.

| $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 60,6 | 460 | 18,0 | 825 | 4,6 |
| 160 | 50,8 | 540 | 12,8 | 870 | 3,9 |
| 220 | 45,9 | 600 | 9,5 | 920 | 2,8 |
| 270 | 41,8 | 660 | 7,4 | 965 | 2,3 |
| 360 | 30,0 | 775 | 5,5 | 1005 | 1,8 |

Tabelle 4. Polykristallines Nickel.

| $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² | $T$ in °C | $H_1$ in kg/mm² |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 101,6 | 477 | 73,5 | 895 | 19,4 |
| 180 | 92,6 | 580 | 63,5 | 1010 | 9,6 |
| 269 | 89,0 | 684 | 46,7 | 1288 | 3,0 |
| 370 | 83,9 | 792 | 31,3 | | |

Wir bemerken, daß Kupfer wie Nickel, deren Temperaturabhängigkeitskurven vom gleichen Typus zu sein scheinen, ein flächenzentriertes kubisches Raumgitter (Typ $\Gamma_c'$) haben, während Wolfram und Molybdän, die beide einen wesentlich verschiedenen Kurvenverlauf zeigen, ein raumzentriertes

kubisches Raumgitter (Typ $I_e''$) aufweisen. Wir möchten diesen Ergebnissen die Vermutung entnehmen, daß dem raumzentrierten Gittertypus ein größerer Temperaturkoeffizient der Härte bei Normaltemperaturen eigen ist als dem flächenzentrierten Typus. In dieser Vermutung bestärkt uns die Angabe von Sauerwald[1]) über die Fallhärteabhängigkeit von der Temperatur bei α-Eisen (Elektrolyteisen). Im Bereich bis 200° C hat Sauerwald für α-Eisen (raumzentriertes kubisches Gitter) ebenfalls einen steilen Abfall der Fallhärte festgestellt. Die dort gefundenen Singularitäten

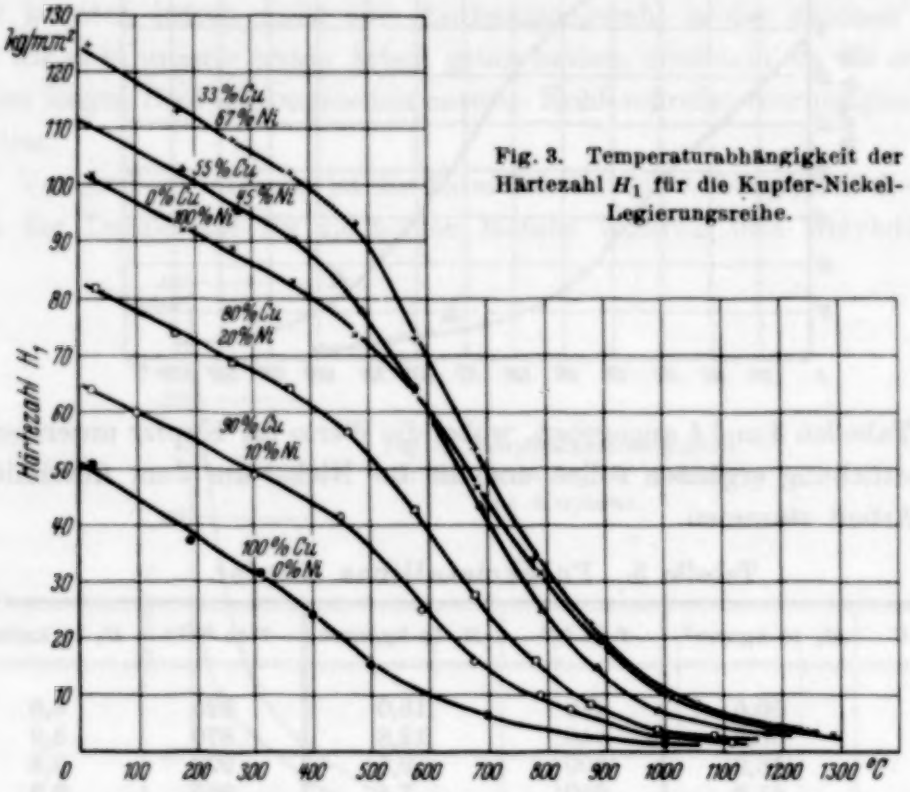



Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Härtezahl $H_1$ für die Kupfer-Nickel-Legierungsreihe.

der Kurve bedürfen (abgesehen von der bei 900° C, β-Eisen → γ-Eisen) im Hinblick auf unsere Ergebnisse bei Nickel vielleicht einer nochmaligen Nachprüfung.

Von Interesse erscheint uns eine Fortsetzung unserer Arbeiten in den Bereich tiefer Temperaturen, die wir in Aussicht genommen haben, da hier die Härte der Metalle mit raumzentrierten kubischen Gittern noch erheblich zuzunehmen scheint.

*3. Ergebnisse an dem binären System Kupfer—Nickel.* Wir haben als Beispiel eines binären Systems das Kupfer-Nickelsystem gewählt, da wir bereits für die Komponente Kupfer Messungen durchgeführt hatten, da

[1]) F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde, S. 293. Berlin 1929.

weiterhin die beiden Komponenten Kupfer und Nickel in allen Verhältnissen, bei allen Temperaturen miteinander mischbar sind und da wir feststellen wollten, ob die bekannte magnetische Umwandlung des Nickels bei 360° C sich bei einer Härtemessung geltend macht. Wir verwendeten gegossene Legierungen folgender Zusammensetzung:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0% | Nickel | 100% | Kupfer |
| 2. | 10% | „ | 90% | „ |
| 3. | 20% | „ | 80% | „ |
| 4. | 45% | „ | 55% | „ |
| 5. | 67% | „ | 33% | „ |
| 6. | 100% | „ | 0% | „ |

Wiederum wurden die Probestücke, die aus einer gegossenen Legierung mit den oben angegebenen Abmessungen hergestellt waren, nach einer vorhergegangenen Temperung untersucht[1]). Die Tabelle 5 gibt für die verschiedenen Legierungen die Härtezahlen bei verschiedenen Temperaturen an. In Fig. 3 ist wiederum die Temperaturabhängigkeit der Härtezahl für die verschiedenen Legierungen graphisch dargestellt.

Tabelle 5. Kupfer-Nickellegierungen.

| 0% Ni | | 10% Ni | | 20% Ni | | 45% Ni | | 67% Ni | | 100% Ni | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ °C | $H_1$ | $T$ °C | $H_1$ | $T$ °C | $H_1$ | $T$ °C | $H_1$ | $T$ °C | $H_1$ | $T$ °C | $H_1$ |
| 20 | 60,6 | 24 | 63,8 | 27 | 81,9 | 20 | 110,4 | 20 | 124,8 | 25 | 101,6 |
| 160 | 50,8 | 100 | 59,8 | 165 | 73,8 | 177 | 102,8 | 171 | 113,0 | 180 | 92,0 |
| 220 | 45,9 | 303 | 49,0 | 266 | 68,6 | 277 | 95,6 | 267 | 108,0 | 269 | 89,0 |
| 270 | 41,8 | 450 | 41,6 | 363 | 64,1 | 374 | 90,2 | 365 | 102,0 | 370 | 83,9 |
| 360 | 30,0 | 588 | 25,1 | 462 | 56,4 | 487 | 87,9 | 479 | 94,0 | 477 | 73,5 |
| 460 | 18,0 | 677 | 15,8 | 576 | 42,5 | 578 | 64,2 | 579 | 72,8 | 580 | 63,5 |
| 540 | 12,8 | 788 | 9,8 | 678 | 27,5 | 687 | 43,5 | 681 | 53,4 | 684 | 46,7 |
| 600 | 9,5 | 840 | 7,4 | 779 | 15,8 | 793 | 25,0 | 781 | 34,1 | 792 | 31,3 |
| 660 | 7,4 | 1117 | 2,0 | 875 | 8,4 | 884 | 14,8 | 876 | 22,9 | 895 | 19,4 |
| 775 | 5,5 | | | 989 | 3,8 | 986 | 7,3 | 1056 | 8,7 | 1010 | 9,6 |
| 825 | 4,6 | | | 1084 | 2,9 | 1177 | 3,6 | 1178 | 4,8 | 1288 | 3,0 |
| 870 | 3,9 | | | | | | | 1243 | 3,5 | | |
| 820 | 2,8 | | | | | | | | | | |
| 965 | 2,3 | | | | | | | | | | |
| 1005 | 1,8 | | | | | | | | | | |

In Fig. 4 ist die Abhängigkeit der Härte von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen zur Darstellung gebracht. Wie schon oben erwähnt, erscheint die Temperaturabhängigkeit der Härte des Nickels

[1]) Für die Überlassung der Cu-Ni-Legierungen möchten wir Herrn Prof. W. Guertler, Leiter des Instituts für angewandte Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, unseren besten Dank aussprechen.

durchaus analog der von Kupfer. Von einer Andeutung einer Unstetigkeit beim magnetischen Umwandlungspunkt von 300° C ist innerhalb der Meßgenauigkeit nichts zu merken. Dies widerspricht den Resultaten von Sauerwald und Knehans[1]), die allerdings mit einer wesentlich anderen

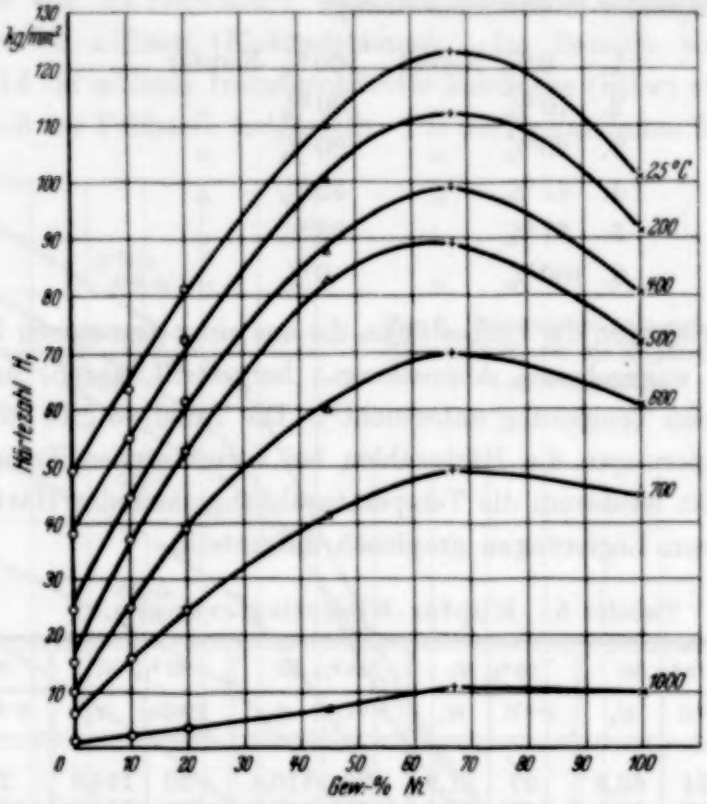



Fig. 4. Abhängigkeit der Härtezahl von der Konzentration für die Kupfer-Nickel-Legierungsreihe.

Methode (dynamische Methode der Fallhärtebestimmung) gewonnen wurden. Bei gebührender Würdigung der Meßgenauigkeit sind wir der Ansicht, daß die Gründe für eine Realität solcher Unstetigkeiten nicht stark genug sind.

Wir möchten am Schluß unserer Arbeit nicht versäumen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns die Mittel zur Durchführung der Untersuchung zur Verfügung stellte, unseren besten Dank auszusprechen.

*Berlin*, den 26. November 1935.

---

[1]) F. Sauerwald u. K. Knehans, ZS. f. anorg. Chem. **140**, 227, 1924; F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde, S. 411. Berlin 1929.

# Über die Wechselwirkung von Spinorteilchen.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 22. Dezember 1935.)

**Die von Fermi als fruchtbar erkannte Analogie von $\beta$-Strahlung und $\gamma$-Strahlung wird viel *inniger* durch die „Neutrinotheorie des Lichtes". — Es ergibt sich die Vermutung, daß bei einem $\beta$-Prozeß mit $E \gg m_0 c^2$ Elektron und Neutrino *in parallelen Richtungen* ausgeschleudert werden.**

§ 1. Die neueste Entwicklung der Kerntheorie[1]) hat der von Fermi entwickelten Theorie der $\beta$-Strahlung[2]) zunehmende Bedeutung verliehen, welche aufgebaut ist auf dem Gedanken einer *engen Analogie zwischen $\beta$-Strahlung und $\gamma$-Strahlung*; eine Analogie, deren Durchführung Fermi ermöglicht wurde durch die die Analogie eines „Strahlungsfeldes" mit dem Pauli-Verbot unterworfenen Teilchen zum Lichtfeld voll herausarbeitende Methode der „zweiten Quantelung"[3]).

Die vorliegende Note bemüht sich um eine grundsätzliche Vertiefung dieser Analogie, und zwar unter Bezugnahme auf die „Neutrinotheorie des Lichtes", welche der Verfasser[4]) — einen von de Broglie geäußerten Gedanken aufgreifend, aber völlig umgestaltend — kürzlich entwickelt hat, und deren Präzisierung von Kronig[5]) wesentlich gefördert wurde. Diese Neutrinotheorie des Lichtes ergibt eine wesentliche Verengerung der Analogie von $\beta$-Strahlung und $\gamma$-Strahlung und veranlaßt dadurch eine bestimmte, hier erstmalig ausgesprochene Vermutung betreffs der $\beta$-Prozesse.

§ 2. Wir schicken einige Bemerkungen voraus über „Bosesche" und „Fermische" Teilchen. Erfahrungsgemäß gilt folgende Regel: Teilchen mit halbzahligem Drehmoment (Spinorwellenfunktion) folgen der Fermi-Statistik; solche mit ganzzahligem Drehmoment (skalarer, oder allgemeiner: Tensorwellenfunktion) folgen der Bose-Statistik.

Die *theoretische Notwendigkeit* dieses Gesetzes — und zwar nicht nur in bezug auf *zusammengesetzte*, sondern auch in bezug auf *primäre* Teilchen — ist neuerdings klar geworden.

1. Die Methode der zweiten Quantelung läßt erkennen, daß das Pauli-Verbot nur für solche Teilchen *relativistisch invariant* formuliert werden

---

[1]) Vgl. etwa die zusammenfassenden Darstellungen: W. Heisenberg, Zeeman-Festschrift, Haag 1935, S. 108; P. Jordan, Naturwissensch. (im Erscheinen). — [2]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934. — [3]) P. Jordan u. E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928; vgl. ferner V. Fock, ebenda **75**, 622, 1932. — [4]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **93**, 464, 1935. — [5]) R. de L. Kronig, Physica **2**, 491, 854, 968, 1935; vgl. ferner O. Scherzer, ZS. f. Phys. **97**, 725, 1935.

kann, welche eine *Spinorwellenfunktion*[1]) besitzen. — Für die Teilchen mit *ganz*zahligem Spin kommt also aus Invarianzgründen *nur* die Bose-Statistik in Frage.

2. Für Teilchen mit halbzahligem Spin andererseits macht das Auftreten negativer Energieeigenwerte eine Anwendbarkeit der Diracschen Löcheridee *unentbehrlich* — so daß hier *nur* mit Fermi-Statistik die Theorie durchführbar wird[2]).

§ 3. Wir legen im folgenden die Überzeugung[3]) zugrunde, daß *alle primären, unzusammengesetzten Teilchen solche mit Spinorwellenfunktionen sind.* Danach können weder das *Lichtquant* noch das (ebenfalls der Bose-Statistik gehorchende) *Gravitationsquant* als primäre Teilchen angesehen werden.

Insbesondere stellen wir uns vor, daß die gewöhnlich auf *Lichtquanten* zurückgeführten Effekte in Wahrheit auf *Neutrino*-Wirkungen beruhen. Dabei legt jedoch unsere Theorie *nicht* die de Brogliesche Annahme zugrunde, daß ein Lichtquant $h\nu$ aus zwei Neutrinos $h\nu/2$ besteht; sondern unsere Theorie *verzichtet* in radikaler Weise *auf den Lichtquantenbegriff*, indem das Lichtquant *auch nicht als zusammengesetztes Gebilde beibehalten* wird. Vielmehr fassen wir die Lichtquanten als lediglich scheinbare Gebilde auf, indem wir den bislang mit dem Lichtquantenbegriff beschriebenen Prozessen eine neue Deutung geben.

So kann der bislang als „*Absorption eines Lichtquants* $h\nu$" beschriebene Prozeß in Wahrheit ganz verschiedene Neutrinoprozesse bedeuten. Nämlich *entweder* Absorption von *zwei* Neutrinos *zugleich* — wobei aber die Energien $h\nu_1$, $h\nu_2$ dieser zwei Neutrinos ein *beliebiges*, i. A. von 1 verschiedenes Verhältnis haben können; *oder* aber einen „Raman-Effekt der Neutrinos", also Verschwinden eines Neutrinos $h\nu'$ und Erzeugung eines neuen $h\nu''$. Der *Emission* eines „Lichtquants" entsprechen die zugehörigen *inversen* Prozesse.

Dabei muß aber nicht nur die Energiebilanz $h\nu_1 + h\nu_2 = h\nu$ bzw. $h\nu' - h\nu'' = h\nu$ gelten, sondern zwecks Zustandekommens der Impulsänderung $h\nu/c$ am absorbierenden Atome *müssen die Neutrinos* $h\nu_1$ und $h\nu_2$ *bzw.* $h\nu'$ *und* $h\nu''$ *parallele Impulsrichtungen haben*[4]).

---

[1]) Also *zweideutigen* Darstellungen der Lorentz-Gruppe entsprechend. — [2]) Während im anderen Falle (Tensorwellenfunktion) die Löcheridee tatsächlich *entbehrlich* ist für die Aufstellung einer Theorie der *Paarerzeugung*. Vgl. W. Pauli u. V. Weißkopf, Helvetica physica Acta **7**, 709, 1934. — [3]) P. Jordan, a. a. O. — [4]) Die *Ruhemasse* des Neutrinos ist gleich *Null*.

§ 4. Bei einem quantenphysikalischen Elementarprozeß wollen wir unter der „*Anzahl der beteiligten Teilchen*" die Anzahl der *vorher* vorhandenen Teilchen *plus* die Anzahl der *nachher* vorhandenen Teilchen verstehen. (Also z. B. beim Compton-Prozeß ist in der gewöhnlichen, mit Lichtquanten operierenden Auffassung die so definierte Anzahl der beteiligten Teilchen gleich *vier*).

Bei Zulassung Bosescher Teilchen kann die Anzahl der beteiligten Teilchen bei einem Elementarprozeß *beliebig* sein. Bei Beschränkung auf *Fermische* Teilchen dagegen gibt es nur Elementarprozesse *mit gerader Anzahl der beteiligten Teilchen.* (Anderenfalls würde eine halbzahlige Drehimpulsänderung eintreten, was unmöglich ist.)

Die *einfachsten* Prozesse, die zwischen Fermischen Teilchen überhaupt möglich sind, sind also solche mit *vier beteiligten Teilchen.* Hierher gehört der Prozeß der $\beta$-Umwandlung (oder auch derjenige der künstlichen Radioaktivität), bei welchem ein in einem Kern gebundenes Neutron (bzw. Proton) sich in ein Proton (Neutron), ein Elektron (Positron) und ein Neutrino auflöst. In der von Fermi ausführlich erläuterten Weise entstehen die $\beta$-Prozesse dank einer *Wechselwirkungsenergie* der Gestalt

$$\left.\begin{aligned} H_w &= \Omega + \Omega^\dagger, \\ \Omega &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \psi_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}; \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die hierin auftretende Matrix zweiten Grades drückt aus, daß bei der $\beta$-Emission das Neutron sich in ein Proton verwandelt.

Mit $\psi_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}$ soll ein *bilinear* aus den (*gequantelten!*) Wellenfunktionen des Elektrons und des Neutrinos (sowie ihren *Ableitungen oder Fourierkoeffizienten*) gebildeter Ausdruck bezeichnet werden. Bekanntlich ist die exakte Form dieses Ausdrucks zur Zeit noch nicht bekannt; wir werden hernach eine diesbezügliche Vermutung äußern.

Die Verhältnisse gewinnen an Durchsichtigkeit, wenn wir jetzt auch für Proton und Neutron die gequantelten Wellenamplituden einführen. Aus (1) wird dann offenbar

$$\Omega = \psi^\dagger_{\text{Neutron}}\, \psi_{\text{Proton}}\, \psi_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}, \quad (2)$$

entsprechend einem Elementarprozeß

$$\text{Neutron} \rightarrow \text{Proton} + \text{Elektron} + \text{Neutrino}. \quad (3)$$

Die *künstliche Radioaktivität* rührt in analoger Weise her von einer Wechselwirkungsenergie

$$\Omega' = \psi^\dagger_{\text{Proton}}\, \psi_{\text{Neutron}}\, \psi_{\text{Positron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}, \quad (4)$$

entsprechend einem Elementarprozeß

$$\text{Proton} \rightarrow \text{Neutron} + \text{Positron} + \text{Neutrino}. \tag{5}$$

Auch wird man kaum zweifeln an dem Vorkommen von Prozessen wie

$$\text{Neutron} + \text{Neutrino} \rightarrow \text{Proton} + \text{Elektron} \tag{6}$$

mit

$$\Omega'' = \psi^{\dagger}_{\text{Neutron}}\, \psi^{\dagger}_{\text{Neutrino}}\, \psi_{\text{Proton}}\, \psi_{\text{Elektron}}. \tag{7}$$

§ 5. Nach der Neutrinotheorie des Lichtes sind die elektromagnetischen Feldstärken *bilinear* zu bilden aus der Neutrinowellenamplitude[1]). Ein in einem Kraftfeld (z. B. eines unendlich schweren Kerns) gebundenes und somit zur Absorption und Emission von „Lichtquanten" befähigtes Elektron kann, vom $n$-ten Quantenzustand in den energetisch tieferen $m$-ten übergehend, folgende Elementarprozesse erleiden:

$$n\text{-Elektron} \rightarrow m\text{-Elektron} + \text{Neutrino} + \text{Neutrino}; \tag{8}$$

$$n\text{-Elektron} + \text{Neutrino} \rightarrow m\text{-Elektron} + \text{Neutrino}. \tag{9}$$

Also auch dieses sind jetzt, in der neuen Auffassung, *Prozesse mit vier beteiligten Teilchen*: die *Analogie* von $\beta$-Strahlung und $\gamma$-Strahlung (Lichtstrahlung) *ist jetzt eine viel vollständigere geworden.*

Auch sind die zu (8), (9) gehörigen *Wechselwirkungsenergien* durchaus analog zu (2), (4), (7):

$$\Omega''' = \psi^{\dagger}_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}\, \psi_{\text{Neutrino}}; \tag{10}$$

$$\Omega'''' = \psi^{\dagger}_{\text{Elektron}}\, \psi^{\dagger}_{\text{Neutrino}}\, \psi_{\text{Elektron}}\, \psi_{\text{Neutrino}}. \tag{11}$$

Dies legt nun eine bestimmte Vermutung nahe: man wird es mindestens als heuristisch brauchbare Hypothese ansehen, *daß diese Analogien sich auf noch weitere Einzelheiten erstrecken.* Wir sprechen die Vermutung aus, daß in (2), (4), (7), (10), (11) ein *allgemeines* Gesetz zum Ausdruck kommt, derart, daß man vielleicht geradezu von einem *universellen* Gesetz für die Wechselwirkung von je vier Spinorwellenfunktionen sprechen kann.

Eine vollständige Formulierung dieses Gesetzes ist zur Zeit noch nicht möglich; doch kennen wir ja bereits einige Spezialfälle: 1. für den $\beta$-Prozeß die genaue Gestalt des auf die *schweren* Teilchen bezüglichen Faktors

$$\psi^{\dagger}_{\text{Neutron}}\, \psi_{\text{Proton}}, \tag{12}$$

und 2. für die *Lichtprozesse* den *vollständigen* Ausdruck (10), (11) — in einer Form, deren Zuverlässigkeit allerdings zweifelhaft wird *für sehr große Elektronengeschwindigkeiten.* Es liegt nahe, die *Ruhmassen* der beteiligten

[1]) Vgl. P. Jordan, a. a. O.; R. de L. Kronig, a. a. O.

Teilchen als hauptsächlich maßgebend für die *Unsymmetrie* der Ausdrücke *hinsichtlich der vier beteiligten Teilchen* anzusehen; und eine *besonders enge Analogie zum Prozeß* (8) dürfte demnach der $\beta$-Prozeß (3) *dann* erhalten, wenn die Energie $E$ des $\beta$-Elektrons groß gegenüber der Elektronenruhmasse $m_0 c^2$ ist:

$$E \gg m_0 c^2. \tag{13}$$

In dieser zuletzt ausgesprochenen Hypothese ist zweierlei enthalten:

1. Eine eindeutige Festlegung des für die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen $\beta$-Spektrum maßgebenden (bislang noch unbekannten) genauen Ausdrucks der Wechselwirkungsenergie (1), (2) — allerdings zunächst nur *für den Grenzfall* (13).

2. Die damit verbundene Hypothese, daß *unter der Bedingung* (13) das $\beta$-Elektron und das Neutrino stets *in derselben Richtung emittiert werden.*

Wenngleich diese letztere Hypothese zunächst etwas Überraschendes besitzt, so darf doch vielleicht das Auftreten parallel fliegender Teilchen bei den charakteristischen „Schauer"-Effekten als eine gewisse empirische Stütze für Vermutungen solcher Art angesehen werden.

# Folgerungen aus der Diracschen Theorie des Positrons.

Von **W. Heisenberg** und **H. Euler** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1935.)

Aus der Diracschen Theorie des Positrons folgt, da jedes elektromagnetische Feld zur Paarerzeugung neigt, eine Abänderung der Maxwellschen Gleichungen des Vakuums. Diese Abänderungen werden für den speziellen Fall berechnet, in dem keine wirklichen Elektronen und Positronen vorhanden sind, und in dem sich das Feld auf Strecken der Compton-Wellenlänge nur wenig ändert. Es ergibt sich für das Feld eine Lagrange-Funktion:

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + \frac{e^2}{h\,c}\int_0^\infty e^{-\eta}\frac{\mathrm{d}\,\eta}{\eta^3}\left\{ i\eta^2(\mathfrak{E}\mathfrak{B})\cdot\frac{\cos\left(\frac{\eta}{|\mathfrak{E}_k|}\sqrt{\mathfrak{E}^2-\mathfrak{B}^2+2i(\mathfrak{E}\mathfrak{B})}\right)+\text{konj}}{\cos\left(\frac{\eta}{|\mathfrak{E}_k|}\sqrt{\mathfrak{E}^2-\mathfrak{B}^2+2i(\mathfrak{E}\mathfrak{B})}\right)-\text{konj}} + |\mathfrak{E}_k|^2 + \frac{\eta^2}{3}(\mathfrak{B}^2-\mathfrak{E}^2)\right\}.$$

($\mathfrak{E}, \mathfrak{B}$ Kraft auf das Elektron.

$|\mathfrak{E}_k| = \dfrac{m^2c^3}{e\hbar} = \dfrac{1}{„137“}\dfrac{e}{(e^2/m\,c^2)^2}$ = „Kritische Feldstärke“.)

Ihre Entwicklungsglieder für (gegen $|\mathfrak{E}_k|$) kleine Felder beschreiben Prozesse der Streuung von Licht an Licht, deren einfachstes bereits aus einer Störungsrechnung bekannt ist. Für große Felder sind die hier abgeleiteten Feldgleichungen von den Maxwellschen sehr verschieden. Sie werden mit den von Born vorgeschlagenen verglichen.

Die Tatsache, daß sich Materie in Strahlung und Strahlung in Materie verwandeln kann, führt zu einigen grundsätzlich neuen Zügen der Quantenelektrodynamik. Eine der wichtigsten Konsequenzen dieser Verwandelbarkeit besteht darin, daß schon für die Vorgänge im leeren Raume die Maxwellschen Gleichungen durch kompliziertere Gleichungen zu ersetzen sind. Es wird nämlich einerseits nicht allgemein möglich sein, die Vorgänge im leeren Raume von den materiellen Vorgängen zu trennen, da die Felder, wenn ihre Energie ausreicht, Materie erzeugen können; andererseits wird selbst dort, wo die Energie zur Materieerzeugung nicht ausreicht, aus ihrer virtuellen Möglichkeit eine Art „Polarisation des Vakuums“ und damit eine Änderung der Maxwellschen Gleichungen resultieren. Diese Polarisation des Vakuums, die im folgenden studiert werden soll, wird in der üblichen Weise zu einer Unterscheidung der Vektoren $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{E}$ einerseits und $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{H}$ andererseits den Anlaß geben, wobei

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{D} &= \mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{P},\\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{B} - 4\pi\mathfrak{M},\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

gesetzt werden kann. Die Polarisationen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ können nun irgendwelche komplizierten Funktionen der Feldstärken am gleichen Ort, ihrer Ableitungen und der Feldstärken in der Umgebung des betrachteten Punktes sein. Wenn die Feldstärken sehr klein sind (dies bedeutet, wie später gezeigt werden wird, sehr klein gegen das $e^2/\hbar c$-fache der Feldstärke am „Rande des Elektrons"), so kann man $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ näherungsweise als lineare Funktionen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ betrachten. In dieser Näherung haben Uehling[1]) und Serber[2]) die Abänderungen der Maxwellschen Theorie bestimmt. Einen anderen interessanten Grenzfall erhält man, wenn man die Feldstärken zwar nicht als klein, aber als sehr langsam veränderlich (d. h. nahezu konstant auf Strecken der Größenordnung $\hbar/mc$) betrachtet. Man erhält dann $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ als Funktionen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ am gleichen Ort, die Ableitungen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ kommen in dieser Näherung nicht mehr vor. Die Entwicklung von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ nach $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ schreitet dann, wie die Rechnung zeigen wird, nach ungeraden Potenzen fort; die Glieder dritter Ordnung sind anschaulich für die Streuung von Licht an Licht verantwortlich und sind bereits bekannt[3]). Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die vollständige Bestimmung der Funktionen $\mathfrak{P}(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$ und $\mathfrak{M}(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$ für den Grenzfall sehr langsam veränderlicher Feldstärken. Es genügt zu diesem Zwecke, die Energiedichte des Feldes $U(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$ als Funktion von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ zu berechnen, da aus der Energiedichte die Wellengleichungen nach dem Hamiltonschen Verfahren hergeleitet werden können: Man führt etwa die Lagrange-Funktion $\mathfrak{L}(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$ ein und setzt

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \mathfrak{E}_i}, \quad \mathfrak{H}_i = -\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \mathfrak{B}_i}, \tag{2}$$

$$U(\mathfrak{E}, \mathfrak{B}) = \frac{1}{4\pi}\left[\sum_i \mathfrak{D}_i \mathfrak{E}_i - \mathfrak{L}\right] = \frac{1}{4\pi}\left(\sum_i \mathfrak{E}_i \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \mathfrak{E}_i} - \mathfrak{L}\right) \tag{3}$$

und bestimmt dann die Lagrange-Funktion aus (3) und $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ aus (2). Da die Lagrange-Funktion relativistisch invariant sein muß, kann sie übrigens nur eine Funktion der beiden Invarianten $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2$ und $(\mathfrak{E}\mathfrak{B})^2$ sein[3]). Die Berechnung von $U(\mathfrak{E}, \mathfrak{B})$ läßt sich zurückführen auf die Frage nach der Energiedichte des Materiefeldes, das mit den konstanten Feldern $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ verbunden ist. Bevor dieses Problem in Angriff genommen wird, soll das mathematische Schema der Positronentheorie[4]) kurz rekapituliert

---

[1]) E. A. Uehling, Phys. Rev. **48**, 55, 1935. — [2]) R. Serber, ebenda **48**, 49, 1935. — [3]) H. Euler u. B. Kockel, Naturwissensch. **23**, 246, 1935. — [4]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **90**, 209, 1934; im folgenden als l. c. I zitiert.

werden, um einige in den früheren Formeln enthaltene Rechenfehler zu verbessern.

### *§ 1. Das mathematische Schema der Theorie des Positrons.*

Die Theorie geht aus von einer Diracschen „Dichtematrix", die in einer anschaulichen Wellentheorie durch

$$(x'\,t'\,k'\,|R|\,x''\,t''\,k'') = \sum_{\text{bes. Zust.}}{}_{(n)}\ \psi_n^*(x''\,t''\,k')\ \psi_n(x'\,t'\,k'), \tag{4}$$

in der Quantentheorie der Wellenfelder durch

$$(x'\,t'\,k'\,|R|\,x''\,t''\,k'') = \psi^*(x''\,t''\,k'')\ \psi(x'\,t'\,k') \tag{5}$$

gegeben ist[1]). Außer dieser Matrix spielt eine wichtige Rolle die Matrix $R_S$, die durch

$$(x'\,t'\,k'\,|R_S|\,x''\,t''\,k'') = \tfrac{1}{2}\Big(\sum_{\text{bes. Zust.}}{}_{(n)} - \sum_{\text{unbes. Zust.}}{}_{(n)}\Big)\ \psi_n^*(x''\,t''\,k'')\ \psi_n(x'\,t'\,k') \tag{6}$$

bzw.

$$(x'\,t'\,k'\,|R_S|\,x''\,t''\,k'') = \tfrac{1}{2}[\psi^*(x''\,t''\,k'')\,\psi(x'\,t'\,k') - \psi(x'\,t'\,k')\,\psi^*(x''\,t''\,k'')] \tag{7}$$

definiert ist. Die Matrix $R_S$ wird als Funktion der Differenzen $x_\lambda' - x_\lambda'' = x_\lambda$; $t' - t'' = t$ singulär auf dem Lichtkegel. Setzt man

$$c\,t = x_0 = -\,x^0; \quad x_i = x^i; \quad \xi_\lambda = \frac{x_\lambda' + x_\lambda''}{2}, \tag{8}$$

ferner für die Potentiale $A_0 = -\,A^0$; $A_i = A^i$, für die Diracschen Matrizen: $\alpha^0 = -\,\alpha_0 = 1$; $\alpha^i = \alpha_i$, so wird

$$(x'\,k'\,|R_S|\,x''\,k'') = u\,\frac{\alpha^\varrho\,x_\varrho}{(x^\lambda\,x_\lambda)^2} - \frac{v}{x^\lambda\,x_\lambda} + w\,\log|x^\lambda\,x_\lambda|, \tag{9}$$

wobei[2])

$$u = -\frac{i}{2\pi^2}\,e^{+\frac{e\,i}{\hbar\,c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda\,\mathrm{d}\,x_\lambda} \tag{10}$$

(hierbei wird über zwei gleiche lateinische Indizes stets von 1 bis 3, über griechische von 0 bis 3 summiert). Das Integral ist auf der geraden Linie von $P'$ nach $P''$ zu nehmen.

---

[1]) In l. c. I sind auf der rechten Seite fälschlich die eingestrichenen und die zweigestrichenen Größen vertauscht. — [2]) l. c. I enthält im Exponenten fälschlich das negative Vorzeichen.

Die für das Verhalten der Materie maßgebende Dichtematrix $r$ erhält man aus $R_S$ durch die Gleichung

$$r = R_S - S, \tag{11}$$

wobei $S$ durch

$$S = e^{+\frac{e i}{\hbar c}\int_{P'}^{P''} A^\lambda \, \mathrm{d}\, x_\lambda} \cdot S_0 + \frac{\bar{a}}{x_\lambda x^\lambda} + \bar{b} \log \left| \frac{x_\lambda x^\lambda}{C} \right| \tag{12}$$

gegeben ist. Hierin bedeutet $S_0$ die Matrix $R_s$ im feld- und materiefreien Raum. $\bar{a}$, $\bar{b}$ und $C$ sind durch die folgenden Gleichungen definiert[1]):

$$\left.\begin{aligned} \bar{a} &= u\left\{\frac{e i}{24\hbar c} x_\varrho x^\sigma \alpha^\lambda \left(\frac{\partial F_{\lambda\sigma}}{\partial \xi_\varrho} - \delta^\varrho_\lambda \frac{\partial F_{\tau\sigma}}{\partial \xi_\tau}\right) - \frac{e^2}{48\hbar^2 c^2} x_\varrho x_\sigma x^\tau \alpha^\varrho F^{\mu\sigma} F_{\mu\tau}\right\}, \\ \bar{b} &= u\left\{\frac{e i}{24\hbar c} \alpha^\lambda \frac{\partial F_{\tau\lambda}}{\partial \xi_\tau} + \frac{e^2}{24\hbar^2 c^2} x_\lambda \alpha^\mu (F_{\tau\mu} F^{\tau\lambda} - \frac{1}{4}\delta^\lambda_\mu F_{\tau\sigma} F^{\tau\sigma}\right\}, \\ C &= 4\left(\frac{\hbar}{\gamma m c}\right)^2, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$\gamma$ bedeutet die Eulersche Konstante $\gamma = 1,781\ldots$

Den Vierervektor der Stromdichte sowie den Energie- und Impulstensor erhält man aus $r$ durch

$$\left.\begin{aligned} s_\lambda(\xi) &= -e \sum_{k' k''} \alpha^\lambda_{k'' k'} (\xi k' | r | \xi k''), \\ U^\mu_\nu(\xi) &= \lim_{x \to 0} \left\{ i c \hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{e}{2}\left[A^\mu\left(\xi + \frac{x}{2}\right) + A^\mu\left(\xi - \frac{x}{2}\right)\right]\right\} \\ &\quad \sum_{k' k''} \alpha^\nu_{k'' k'} \left(\xi + \frac{x}{2}, k' | r | \xi - \frac{x}{2}, k''\right). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

In der Quantentheorie der Wellenfelder ist es zweckmäßig, die Wellenfunktion nach einem Orthogonalsystem zu entwickeln:

$$\psi(x, k) = \sum_n a_n u_n(x, k). \tag{15}$$

Die Operatoren $a_n$ kann man darstellen in der Form

$$a^*_n = N_n \Delta_n V_n; \quad a_n = V_n \Delta_n N_n, \tag{16}$$

wobei $\Delta_n$ die Zahl $N_n$ in $1 - N_n$ verwandelt und $V_n = \prod_{t \leqq n} (1 - 2N_t)$.

Ferner sei

$$a'_n = a^*_n = -V_n \Delta_n N'_n; \quad a'^*_n = -N'_n \Delta_n V_n; \quad N'_n = 1 - N_n.$$

[1]) Gleichung (38) in l. c. I enthält einen Rechenfehler, der zu einem anderen Wert für $C$ führte; dort war auch der Buchstabe $\gamma$, dem allgemeinen Gebrauch widersprechend, für den Logarithmus der Eulerschen Konstante verwendet worden.

Für die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems ergibt sich in diesen Variabeln:

$$H = \lim_{x \to 0} \int \mathrm{d}\,\xi \Big\{ -\Big( c\,i\hbar \frac{\partial}{\partial x_l} - \frac{e}{2}\Big[ A^l\Big(\xi + \frac{x}{2}\Big) + A^l\Big(\xi - \frac{x}{2}\Big)\Big]\Big) \sum_{k'\,k''} \alpha^l_{k''\,k'} \sum_{m,\,n} \frac{1}{2}\,(a_n^* a_m - a_m a_n^*)\, u_n^*\Big(\xi - \frac{x}{2}, k''\Big) u_m\Big(\xi + \frac{x}{2}, k'\Big)$$

$$+ \sum_{k'\,k''} \beta_{k''\,k'}\, m\,c^2 \sum_{m,\,n} \frac{1}{2}\,(a_n^* a_m - a_m a_n^*)\, u_n^*\Big(\xi - \frac{x}{2}, k''\Big) u_m\Big(\xi + \frac{x}{2}, k'\Big)$$

$$- \sum_{k'} \Big( c\,i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} - \frac{e}{2}\Big[ A^0\Big(\xi + \frac{x}{2}\Big) + A^0\Big(\xi - \frac{x}{2}\Big)\Big]\Big)\Big(\xi + \frac{x}{2}, k' \,|\, S \,|\, \xi - \frac{x}{2}, k'\Big) + \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2)\Big| \,. \qquad (17)$$

oder einzeln bei Entwicklung nach Potenzen der Elementarladung:

$$\left.\begin{aligned}
H_0 &= \sum_{E_n > 0} N_n E_n - \sum_{E_n < 0} N'_n E_n + \sum_{g\,e} M_{g\,e}\, h\, \nu_{g\,e}, \\
H_1 &= \int \mathrm{d}\,\xi\, e\, A^l(\xi) \sum_{k''\,k'} \alpha^l_{k''\,k'} \Big[ \sum_{E_n > 0} N_n\, u_n^*(\xi\, k'')\, u_n(\xi, k') \\
&\quad - \sum_{E_n < 0} N'_n u_n^*(\xi k'') u_n(\xi, k') + \tfrac{1}{2} \sum_{n \neq m} (a_n^* a_m - a_m a_n^*)\, u_n^*(\xi, k'')\, u_m(\xi, k')\Big], \\
H_2 &= \int \mathrm{d}\,\xi \Big[ i \frac{e^3}{2\hbar c}\Big( \int A^\lambda \mathrm{d}\,x_\lambda\Big)^2 \sum_{k'} \frac{\partial}{\partial x_0}\Big(\xi + \frac{x}{2}, k' \,|\, S_0 \,|\, \xi - \frac{x}{2}, k'\Big) \\
&\quad + \frac{1}{12\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{x_\lambda x^\varrho}{x_\varrho x^\varrho} A^\lambda \Big( \frac{\partial F_{0\,\sigma}}{\partial \xi_0} - \frac{\partial F_{\tau\,\sigma}}{\partial \xi_\tau}\Big) + \frac{1}{24\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{x_\sigma x^\tau}{x_\varrho x^\varrho} F^{\mu\,\sigma} F_{\mu\,\tau} \\
&\quad - \frac{1}{12\pi^2} \frac{e^2}{\hbar c} \log\Big| \frac{x_\varrho x^\varrho}{C} \Big| (F^{\tau\,0} F_{\tau\,0} - \frac{1}{4} F_{\tau\,\mu} F^{\tau\,\mu}\Big], \\
H_3 &= -\frac{1}{6} \frac{e^3}{\hbar^2 c^2} \int \mathrm{d}\,\xi\, (A^\lambda x_\lambda)^3 \frac{\partial}{\partial x_0} \sum_{k'} \Big(\xi + \frac{x}{2}, k' \,|\, S_0 \,|\, \xi - \frac{x}{2}, k'\Big), \\
H_4 &= -\frac{1}{12\pi^2} \Big(\frac{e^2}{\hbar c}\Big)^2 \frac{1}{\hbar c} \int \mathrm{d}\,\xi \frac{(A^\lambda x_\lambda)^4}{(x_\varrho x^\varrho)^2} \,.
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

*§ 2. Berechnung der Energiedichte in der anschaulichen Wellentheorie.*

Da die Lagrange-Funktion, die den gesuchten abgeänderten Maxwellschen Gleichungen zugeordnet ist, eine Funktion der beiden Invarianten $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2$ und $(\mathfrak{E}\mathfrak{B})^2$ allein sein muß, genügt für ihre Berechnung die Ermittlung der Energiedichte des Materiefeldes als Funktion zweier unabhängiger Feldgrößen. Z. B. wird es genügen, die Energiedichte der Materie in einem konstanten elektrischen und einem zu ihm parallelen konstanten magnetischen Feld zu bestimmen. In diesen konstanten Feldern ist also der Zustand des Materiefeldes zu untersuchen, der dem Nichtvorhandensein

von Materie entspricht, also offenbar der Zustand tiefster Energie. Wenn man zunächst die anschauliche Wellentheorie, also die Gleichungen (4) und (6) zugrunde legt, so ist der Zustand tiefster Energie im feldfreien Raum dadurch gegeben, daß sämtliche Elektronenzustände negativer Energie besetzt, sämtliche Zustände positiver Energie unbesetzt sind. Wenn nur ein Magnetfeld vorhanden ist, so können die stationären Zustände eines Elektrons wieder in eindeutiger Weise in solche negativer und solche positiver Energie eingeteilt werden, der Zustand kleinster Energie des Materiefeldes kann also im Magnetfeld genau wie im feldfreien Raume gewonnen werden.

Anders ist es jedoch in einem elektrischen Felde. Hier wächst die potentielle Energie linear mit einer Koordinate, sämtliche Energiewerte von $-\infty$ bis $+\infty$ sind möglich, und die Eigenfunktionen, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören, gehen im allgemeinen einfach durch eine räumliche Verschiebung ineinander über. Eine Einteilung in positive und negative Eigenwerte ist hier nicht eindeutig durchführbar.

Diese Schwierigkeit hängt physikalisch mit der Tatsache zusammen, daß in einem konstanten elektrischen Felde von selbst Paare von Positronen und Elektronen entstehen. Die exakte Durchrechnung dieses Problems verdankt man Sauter[1]). In Fig. 1 ist zunächst die potentielle Energie $V(x)$ als Funktion der Koordinate (das elektrische Feld wird parallel zur $x$-Achse angenommen) aufgetragen, ferner die Linien $V(x) + mc^2$ und $V(x) - mc^2$. Die Rechnungen von Sauter zeigen, daß die Eigenfunktionen, die etwa zum Eigenwert $E_0$ gehören, nur in den Gebieten I und III groß sind, daß sie jedoch im Innern des Gebietes II exponentiell abnehmen. Dies hat zur Folge, daß eine Wellenfunktion, die etwa zunächst nur in einem Gebiet, z. B. I, groß ist, allmählich in das Gebiet III ausläuft, wobei der Durchlaßkoeffizient durch das Gebiet II, das hier die Rolle eines Gamowberges spielt, nach Sauter von der Größenordnung $e^{-\frac{m^2 c^3}{\hbar e |\mathfrak{E}|}\pi}$ ist. Bezeichnet man $|\mathfrak{E}_k| = \frac{m^2 c^3}{\hbar e}$

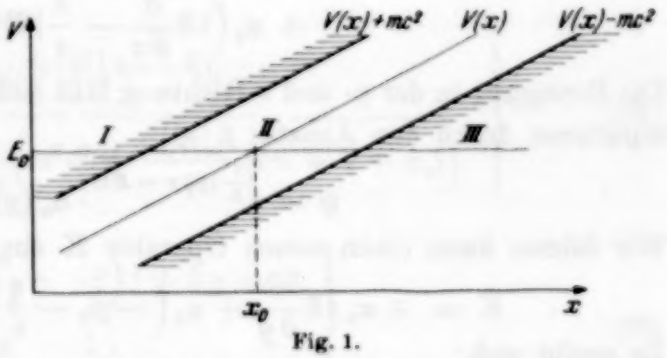


Fig. 1.

[1]) F. Sauter, ZS. f. Phys. 69, 742, 1931.

als kritische Feldstärke, so kann man hierfür auch $e^{-\frac{|\mathfrak{E}_k|}{|\mathfrak{E}|}\pi}$ schreiben. Solange nun $|\mathfrak{E}| \ll |\mathfrak{E}_k|$ ist, kann man von dieser außerordentlich seltenen Paarbildung in einer gewissen Näherung absehen. Es muß dann möglich sein, Lösungen der Dirac-Gleichung zu finden, welche die Stelle der Eigenfunktionen vertreten und etwa nur im Gebiet I groß sind, dagegen im ganzen Gebiet III für eine gewisse Zeit klein bleiben von der Ordnung $e^{-\frac{|\mathfrak{E}_k|}{|\mathfrak{E}|}\frac{\pi}{2}}$; umgekehrt auch solche, die nur im Gebiet III groß sind, aber in I beinahe verschwinden. Wenn dies gelungen ist, so wird man den Zustand tiefster Energie dadurch charakterisieren, daß alle Elektronenzustände, deren Eigenfunktionen nur im Gebiet III groß sind, besetzt sind, die anderen unbesetzt. Als Energie des betreffenden Elektronenzustandes wird man bei der Berechnung der Energiedichte im Punkte $x_0$ den Abstand des betreffenden Energiewertes von $E_0$ bezeichnen. [Vgl. hierzu Gleichung (31)]. Der so charakterisierte Zustand des Gesamtsystems geht, wenn man das elektrische Feld adiabatisch abschaltet, in den Zustand des feldfreien Raumes über, bei dem nur Elektronenzustände negativer Energie besetzt sind.

In der mathematischen Durchführung schließen wir uns an die Untersuchung von Sauter (l. c.) an. Wenn ein äußeres Magnetfeld $\mathfrak{B}$ und ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}$, beide in der $x$-Richtung, vorhanden sind, so lautet die Diracsche Gleichung:

$$\left\{\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c}|\mathfrak{E}|\,x + \alpha_1 i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 i\hbar\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c}|\mathfrak{B}|\,y\right) - \beta mc\right\}\psi = 0. \quad (19)$$

Die Bewegung in der $y$- und $z$-Richtung läßt sich von der in der $x$-Richtung separieren durch den Ansatz:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(p_z z - Et)} \cdot u_n(y) \cdot \chi. \quad (20)$$

Wir führen dann einen neuen Operator $K$ ein durch die Beziehung

$$K = +\alpha_2 i\hbar\frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3\left(-p_z - \frac{e}{c}|\mathfrak{B}|\,y\right) - \beta mc. \quad (21)$$

Es ergibt sich:

$$K^2\psi = \left\{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} - i\hbar\alpha_2\alpha_3\frac{e|\mathfrak{B}|}{c} + \left(p_z + \frac{e}{c}|\mathfrak{B}|\,y\right)^2 + m^2c^2\right\}\psi. \quad (22)$$

Diese Gleichung kann man als Wellengleichung für die noch nicht bestimmte Funktion $u_n(y)$ auffassen. Setzt man

$$y = \eta\sqrt{\frac{\hbar c}{e|\mathfrak{B}|}} - \frac{cp_z}{e|\mathfrak{B}|}, \quad (23\,a)$$

so wird, da (22) im wesentlichen die Schrödinger-Gleichung des Oszillators bedeutet:

$$u_n(y) = H_n(\eta)\, e^{-\frac{\eta^2}{2}} (2^n \cdot n! \cdot \sqrt{\pi})^{-1/2} \left(\frac{\hbar c}{e\,|\mathfrak{B}|}\right)^{-1/4} \tag{23}$$

($H_n(\eta)$ ist das $n$-te Hermitesche Polynom), woraus

$$K^2 u_n \chi = \left\{ m^2 c^2 + \frac{e\,|\mathfrak{B}|\,\hbar}{c} (2n + 1 + \sigma_x) \right\} u_n \chi \tag{24}$$

$$(n = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots)$$

folgt.

Der Operator $K$ ist ferner mit $\alpha_1$ antikommutativ. In der Wellengleichung (19), die sich auch in der Form

$$\left\{ \frac{E - e\,|\mathfrak{E}|\,x}{c} + \alpha_1\, i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + K \right\} \psi = 0 \tag{25}$$

schreiben läßt, kann man nun eine kanonische Transformation der $\chi$ vornehmen derart, daß $\sigma_x$ Diagonalmatrix wird, während für $K$ und $\alpha_1$ die Darstellungen gelten:

$$K = \sqrt{m^2 c^2 + \frac{e\,|\mathfrak{B}|\,\hbar}{c} (2n + 1 + \sigma_x)} \cdot \begin{vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{vmatrix}; \qquad \alpha_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{26}$$

Dabei beziehen sich die beiden Matrizen auf einen weiteren, von der Spinrichtung unabhängigen Index (also auf die „$\varrho$"-Koordinate). Man kann dann $\sigma_x$ als eine gewöhnliche Zahl betrachten ($\sigma_x = \pm 1$) und erhält mit den Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \sqrt{\frac{1}{\hbar c e\,|\mathfrak{E}|}}\,(e\,|\mathfrak{E}|\,x - E), \\ k &= \sqrt{\frac{c}{\hbar e\,|\mathfrak{E}|}\left(m^2 c^2 + \frac{e\,|\mathfrak{B}|\,\hbar}{c}(2n + 1 + \sigma_x)\right)} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} - i\xi\right) f + k g &= 0, \\ \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} + i\xi\right) g + k f &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wobei $f$ und $g$ die beiden Komponenten (bezogen auf den „$\varrho$"-Index) der Funktion $\chi$ bedeuten. Die Gleichungen (28) sind formal identisch mit den Gleichungen (12) bei Sauter (l. c.). Sie unterscheiden sich von den Sauterschen jedoch durch die Bedeutung der Größe $k$ und dadurch, daß eigentlich das System (28) zweimal, einmal für $\sigma_x = +1$, einmal für

$\sigma_x = -1$ anzuschreiben wäre. **Sauter** erhält zwei Lösungssysteme für Gleichung (28):

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}|\xi|\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}} \mathrm{d}s,\\ g_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{k|\xi|}{2\xi}\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-1} \mathrm{d}s,\\ f_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{k|\xi|}{2\xi}\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}-1}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}} \mathrm{d}s,\\ g_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{\pi}}|\xi|\int e^{-\xi^2 s}\left(s+\frac{i}{2}\right)^{-\frac{k^2}{4i}}\left(s-\frac{i}{2}\right)^{\frac{k^2}{4i}-\frac{1}{2}} \mathrm{d}s. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Die Integrale sind auf einem Wege zu nehmen, der von $+\infty$ herkommend die beiden singulären Punkte $+i/2$ und $-i/2$ im positiven Sinne umläuft und wieder nach $+\infty$ zurückkehrt.

Da für unsere Rechnungen von der Paarerzeugung abgesehen werden soll, betrachten wir, wie oben besprochen wurde, als Eigenfunktionen jeweils nur Teile der Funktionen $f$ und $g$, die in der einen Hälfte des Raumes verschwinden. Wir setzen also etwa

$$f_1^1 = \begin{cases} f_1 & \text{für } \xi > 0, \\ 0 & \text{„ } \xi \leqq 0, \end{cases} \qquad f_1^2 = \begin{cases} 0 & \text{für } \xi > 0, \\ f_1 & \text{„ } \xi \leqq 0 \end{cases} \quad \text{usw.} \qquad (30)$$

Die neuen Funktionen $f_1^1$ usw. entsprechen nicht genau stationären Zuständen, sondern sie stellen Wellenpakete dar, die mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit in das zu Anfang leere Gebiet diffundieren. Für die Bildung der Dichtematrix betrachten wir die Zustände $f_1^1, g_1^1, \cdots$ als besetzt, die Zustände $f_1^2, g_1^2, \cdots$ als unbesetzt. Da wir durch den Prozeß (30) die Anzahl der „Zustände" verdoppelt haben, wird man, wenn man alle $f_1^1, g_1^1, f_2^1, g_2^1$ als besetzt, $f_1^2, g_1^2, f_2^2, g_2^2$ als unbesetzt rechnet, gerade die doppelte Dichtematrix erhalten.

Um die Energiedichte des Vakuums zu berechnen, würde nach den in § 1 beschriebenen Methoden zunächst die Dichtematrix für einen endlichen Abstand der beiden Punkte $\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{r}''$ zu berechnen sein. Von dieser hätte man die dort angegebene singuläre Matrix $S$ zu subtrahieren, dann die Energiedichte zu bilden und zum Limes $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}''$ überzugehen. Für die folgenden Rechnungen ist es bequemer, von Anfang an $\mathfrak{r}' = \mathfrak{r}''$ zu setzen, aber dafür die Summation über die stationären Zustände zunächst nur bis zu endlichen Energien zu erstrecken, oder, was ungefähr dasselbe ist, diese Summation durch einen Zusatzfaktor $e^{-\text{const}\cdot[E^2-(mc^2)^2]}$ konvergent zu

machen. Läßt man dann die Konstante im Exponenten gegen Null gehen, so werden einige Glieder der Energiedichte singulär und diese werden von den entsprechenden Gliedern der Matrix $S$ kompensiert werden. Die übrigbleibenden regulären Glieder geben dann das gewünschte Resultat.

Bevor die Dichtematrix angeschrieben werden kann, müssen die Eigenfunktionen normiert werden. Man kann sich etwa den Raum der Eigenfunktionen in der $x$- und der $z$-Richtung auf eine sehr große Länge $L$ beschränkt denken [die Eigenfunktionen $u_n(y)$ sind schon normiert]. Dann erhält man von der $z$-Richtung den Normierungsfaktor $1/\sqrt{L}$; von der $x$-Richtung wegen des asymptotischen Verhaltens der Sauterschen Eigenfunktionen [l. c. Gleichung (22)] den Faktor $2\,\frac{1}{\sqrt{L}}\,e^{-\frac{k^2\pi}{4}}$. Die Summe über alle Zustände ist dann zu bilden über alle Impulse der Form

$$p_z = \frac{h}{L}\cdot m + \text{const}$$

und über alle Energien der Form $E = \frac{hc}{(L/2)}\,m + \text{const}$. Diese beiden Summen kann man also verwandeln in Integrale, deren Differential lautet $\frac{\mathrm{d}p_z}{h}\cdot\frac{\mathrm{d}E}{2hc}$, wenn die Faktoren $\frac{1}{\sqrt{L}}$ in der Eigenfunktion wieder weggelassen werden. Bedenkt man schließlich noch, daß als Energie eines Zustandes, wenn wir die Dichte an der Stelle $x_0$ berechnen, die Differenz $E - e\,|\mathfrak{E}|\,x_0$ zu verstehen ist, so ergibt sich für die der Matrix $R_S$ (vgl. § 1) entsprechende Energiedichte der Ausdruck [für die Bedeutung von $a$ vgl. (33)]:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{0}^{\infty}{}^{(n)}\sum_{-1}^{+1}{}^{(\sigma)}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}p_z}{h}\int\frac{\mathrm{d}E}{hc}\,(E - e\,|\mathfrak{E}|\,x)\,u_n^2(y)\,e^{-\frac{k^2\pi}{2}}$$
$$\left[\begin{array}{r}|f_1^1|^2 + |g_1^1|^2 - |f_1^2|^2 - |g_1^2|^2\\ + |f_2^1|^2 + |g_2^1|^2 - |f_2^2|^2 - |g_2^2|^2\end{array}\right] e^{-\alpha\left(\xi^2 - \frac{1}{a}\right)}, \qquad (31)$$

was wegen (23a) übergeht in

$$U = -\sum_{0}^{\infty}{}^{(n)}\sum_{-1}^{+1}{}^{(\sigma)}\frac{e\,|\mathfrak{B}|}{c}\,\frac{\hbar e\,|\mathfrak{E}|}{h^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\xi\,|\xi|\,e^{-\frac{k^2\pi}{2}+\frac{a}{a}}$$
$$\cdot\tfrac{1}{2}[|f_1|^2 + |g_1|^2 + |f_2|^2 + |g_2|^2]e^{-\alpha\xi^2}. \qquad (32)$$

Von diesem Ausdruck ist später das Verhalten für $\alpha \to 0$ zu diskutieren. Wir führen die folgenden Abkürzungen ein:

$$\frac{e\,|\mathfrak{E}|\,\hbar}{m^2c^3} = a; \qquad \frac{e\,|\mathfrak{B}|\,\hbar}{m^2c^3} = b. \qquad (33)$$

$a$ und $b$ sind dimensionslos und bedeuten das Verhältnis der Feldstärken zur kritischen Feldstärke $|\mathfrak{E}_k|$, d. h. zu dem „137ten Teil der Feldstärke am Rande des Elektrons".

Durch Einsetzen der Gleichung (29) erhält man schließlich

$$U = -\frac{1}{2}\sum_{0}^{\infty}{}^{(n)}\sum_{-1}^{+1}{}^{(\omega)}\cdot a\cdot b\cdot mc^2\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3\cdot\frac{1}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}\,\xi\,|\xi|\,e^{-\frac{k^2\pi}{2}+\frac{a}{a}-a\xi^2}$$

$$\int\mathrm{d}\,s_1\int\mathrm{d}\,s_2\,e^{-\xi^2(s_1+s_2)}\,e^{-\frac{k^2}{4i}\log\frac{\left(s_1+\frac{i}{2}\right)\left(s_2+\frac{i}{2}\right)}{\left(s_1-\frac{i}{2}\right)\left(s_2-\frac{i}{2}\right)}}\cdot h\,(s_1\,s_2), \qquad (34)$$

wobei $h\,(s_1\,s_2)$ gegeben ist durch

$$h\,(s_1\,s_2) = \frac{1}{2\pi\left(s_1+\frac{i}{2}\right)^{1/2}\left(s_2-\frac{i}{2}\right)^{1/2}}\left[\xi^2+\frac{k^2}{4\left(s_1-\frac{i}{2}\right)\left(s_2+\frac{i}{2}\right)}\right].$$

Die Integration über $\xi$ liefert

$$U=-\frac{1}{2}\sum_{0}^{\infty}{}^{(n)}\sum_{-1}^{+1}{}^{(\omega)}a\cdot b\cdot mc^2\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3\cdot\int\mathrm{d}\,s_1\int\mathrm{d}\,s_2\,e^{-\frac{k^2\pi}{2}+\frac{a}{a}-\frac{k^2}{4i}\log\frac{\left(s_1+\frac{i}{2}\right)\left(s_2+\frac{i}{2}\right)}{\left(s_1-\frac{i}{2}\right)\left(s_2-\frac{i}{2}\right)}}$$

$$\cdot\frac{1}{8\pi^3}\left(s_1+\frac{i}{2}\right)^{-1/2}\left(s_2-\frac{i}{2}\right)^{-1/2}\left[\frac{1}{(s_1+s_2+\alpha)^2}+\frac{k^2}{4(s_1+s_2+\alpha)\left(s_1-\frac{i}{2}\right)\left(s_2+\frac{i}{2}\right)}\right]. \qquad (35)$$

Das erste der beiden $s$-Integrale, etwa das über $s_1$, läßt sich leicht ausführen, indem man den Integrationsweg soweit deformiert, daß nur eine Schleife um den Pol $s_1 = -s_2-\alpha$ übrig bleibt. Ersetzt man im Resultat noch $s_2$ durch $s = s_2+\alpha/2$, so erhält man

$$U = \sum_{0}^{\infty}{}^{(n)}\sum_{-1}^{+1}{}^{(\omega)}\,a\cdot b\cdot mc^2\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3\cdot f(k)\cdot e^{\frac{a}{a}}, \qquad (36)$$

wobei

$$f(k) = -\int\mathrm{d}\,s\,\frac{1}{32\pi^2}\left(s-\frac{i}{2}+\frac{\alpha}{2}\right)^{-\frac{3}{2}}\left(s-\frac{i}{2}-\frac{\alpha}{2}\right)^{-\frac{1}{2}}\left(s+\frac{i}{2}+\frac{\alpha}{2}\right)^{-1}\left(s+\frac{i}{2}-\frac{\alpha}{2}\right)^{-1}$$

$$\left[k^2(i-\alpha)+2\left(s+\frac{i}{2}\right)^2-\frac{\alpha^2}{2}\right]e^{-\frac{k^2\pi}{2}-\frac{k^2}{4i}\log\frac{s^2-\left(\frac{i-\alpha}{2}\right)^2}{s^2-\left(\frac{i+\alpha}{2}\right)^2}}. \qquad (37)$$

Die Integration ist hier in der in Fig. 2 angegebenen Weise auf einem Weg von $+\infty$ her zwischen den vier Polen des Integranden ($s = \pm i/2 \pm \alpha/2$) hindurch und nach $+\infty$ zurück zu erstrecken. Man kann dafür auch einfach auf der imaginären Achse von $+\infty$ bis $-\infty$ integrieren. Den Hauptbeitrag liefert der zwischen den Polen gelegene Teil der Integrationsstrecke. Dort kann man den Logarithmus im Exponenten nach Potenzen von $\alpha$ entwickeln und erhält

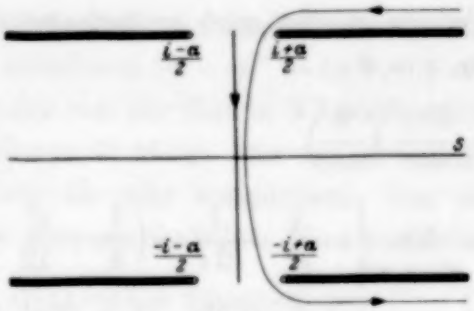


Fig. 2.

$$\log \frac{s^2 - \left(\frac{i-\alpha}{2}\right)^2}{s^2 - \left(\frac{i+\alpha}{2}\right)^2} = -2\pi i + \frac{i\alpha}{s^2+\frac{1}{4}} + \frac{i\alpha^3}{4(s^2+\frac{1}{4})^2} - \frac{i\alpha^3}{12(s^2+\frac{1}{4})^3} + \cdots \quad (38)$$

Für die weiteren Rechnungen soll nun angenommen werden, daß das elektrische Feld klein sei gegen das kritische Feld $|\mathfrak{E}_k|$, d. h. $a \ll 1$ und daher

$$k^3 = \frac{1}{a}[1 + b(2n + 1 + \sigma_x)] \gg 1.$$

Man muß dann den Ausdruck $-\frac{k^2\alpha}{4s^2+1}$ im Exponenten stehenlassen; kann aber die höheren Glieder im Exponenten, da schließlich nur der $\lim \alpha \to 0$ betrachtet wird, als klein ansehen und nach ihnen entwickeln. Man erhält auf diese Weise für $f(k)$ einen Ausdruck der Form

$$f(k) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{+i/2}^{-i/2} ds\, e^{-\frac{k^2\alpha}{4s^2+1}} (1 + 4s^2)^{-2} [A + Bk^2 + Ck^4 \ldots]. \quad (39)$$

Vor der Ausführung des Integrals ist es zweckmäßig, die Summation über $n$ und $\sigma$ vorzunehmen; diese erfolgt nach dem Schema

$$\sum_{-1}^{+1}{}^{(\sigma)} \sum_{0}^{\infty}{}^{(n)} g\left(n + \frac{1+\sigma_x}{2}\right) = \left(\sum_{0}^{\infty} + \sum_{1}^{\infty}\right) g(n)$$

$$= \lim_{n' \to \infty} \left\{ g(0) + 2 \sum_{1}^{n'} g(n) + 2 \int_{n'+1/2}^{\infty} g(n)\, dn + \tfrac{1}{2} g'(n' + \tfrac{1}{2}) + \cdots \right\}. \quad (40)$$

Dabei stellt es sich heraus, daß die höheren Glieder der Eulerschen Summenformel zum Endresultat nichts beitragen. Schließlich erhält man, wenn

$\alpha/a = \varepsilon$ gesetzt wird ($\gamma$ bedeutet die Eulersche Konstante $\gamma = 1{,}781$), für $\varepsilon \to 0$:

$$\frac{U}{4\pi m c^2}\left(\frac{h}{mc}\right)^3$$

$$= \lim_{n' \to \infty}\Bigg\{-\frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{2\varepsilon} - \left(\frac{1}{8} + \frac{a^2}{12} + \frac{b^2}{12}\right)\log\frac{\gamma\varepsilon}{4} - \frac{1}{16} - \frac{b^2}{6} - \frac{a^2}{12}$$

$$- \frac{1}{16} + \frac{b^2}{8} + \frac{[1 + (2n' + 1)\,b]^2}{16}$$

$$- \frac{1}{8}[1 + (2n' + 1)\,b]^2 \log[1 + (2n' + 1)\,b]$$

$$+ \frac{b^2}{24}\log[1 + (2n' + 1)\,b] + \frac{b}{2}\sum_1^{n'}(1 + 2nb)\log(1 + 2nb)$$

$$+ \frac{a^2}{12}\left\{b + 2b\sum_1^{n'}\frac{1}{(1 + 2nb)} - \log[1 + (2n' + 1)\,b]\right\}$$

$$+ \frac{a^4}{30}\left\{b + 2b\sum_1^{n'}\frac{1}{(1 + 2nb)^3}\right\}$$

$$+ \sum_{m=3}^{\infty} c_m a^{2m}\left\{b + 2b\sum_1^{n'}\frac{1}{(1 + 2nb)^{2m-1}}\right\}\Bigg\}. \qquad (41)$$

(Die Koeffizienten $c_m$ werden weiter unten bestimmt).

Von diesem Resultat sind nun noch diejenigen Teile zu subtrahieren, die der singulären Matrix $S$ entsprechen. Den feldunabhängigen Teil dieser abzuziehenden singulären Energiedichte erhält man leicht, indem man die hier vorgenommene Rechnung mit ebenen Wellen wiederholt.

$$U'_S = -2\int c\sqrt{m^2c^2 + p^2}\, e^{-\varepsilon\left(\frac{p}{mc}\right)^2}\frac{\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}{h^3}$$

$$= 4\pi m c^2\left(\frac{mc}{h}\right)^3\left(-\frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{2\varepsilon} - \frac{1}{8}\log\frac{\gamma\varepsilon}{4} - \frac{1}{16}\right).$$

Dagegen ist es schwieriger, die feldabhängigen Teile von $S$ zu ermitteln. Da nach Gleichung (13) in $\bar{a}$ und $\bar{b}$ nur die Quadrate der Feldstärken vorkommen, folgt dies auch für $U_S$. Da ferner die Konstante $C$ in Gleichung (13) so eingerichtet ist, daß für konstante Felder eine dem Feld proportionale Polarisation des Vakuums nicht eintritt, so folgt, daß die im Felde quadratischen Glieder sämtlich abzuziehen sind und nur die höheren Glieder stehenbleiben. Dies bedeutet, wenn man die Entwicklung nach $b$ für $b \ll 1$ vorwegnimmt, daß die erste Zeile der rechten Seite von Gleichung (41) im Ganzen abzuziehen ist. Wir haben dieses Resultat auch dadurch nach-

geprüft, daß wir im Falle $a = 0$, $b \neq 0$ die Punkte $\mathfrak{r}'$ und $\mathfrak{r}''$ der Dichtematrix in der $x$-Richtung verschieden annahmen [$\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}'' = (x, 0, 0)$] und dann $\alpha = \varepsilon = 0$ setzten. Nach Abzug der von der Matrix $S$ herrührenden Glieder blieb der eben besprochene Teil von $U$ übrig. Für das elektrische Feld erwies sich diese Rechnung jedoch als sehr kompliziert. Von der gesamten Energiedichte, die sich aus der gewöhnlichen Maxwellschen Energiedichte $\frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2)$ und der Diracschen Energiedichte $U - U_S$ zusammensetzt, können wir sogleich zur Lagrange-Funktion übergehen durch die Relation (3)

$$a\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial a} - \mathfrak{L} = 4\pi\left(U - U_S + \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{B}^2)\right).$$

Man erhält

$$\begin{aligned}\mathfrak{L} = {} & \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) \\ & + 16\pi^2 m c^2 \left(\frac{m c}{h}\right)^3 \lim_{n' \to \infty} \Big\{ \frac{1}{16} - \frac{b^2}{8} - \frac{[1+(2n'+1)b]^2}{16}\left(1 - 2\log[1+(2n'+1)b]\right) \\ & \qquad - \frac{b^2}{24}\log[1+(2n'+1)b] - \frac{b}{2}\sum_1^{n'}(1+2nb)\log(1+2nb) \\ & \qquad + \frac{b a^2}{12}\left(1 + 2\sum_1^{n'}\frac{1}{1+2nb} - \frac{1}{b}\log[1+(2n'+1)b]\right) \\ & \qquad + \frac{b a^4}{90}\left(1 + 2\sum_1^{n'}\frac{1}{(1+2nb)^3}\right) \\ & \qquad + \sum_{m=3}^{\infty}\frac{c_m}{2m-1}a^{2m}b\left(1 + 2\sum_1^{n'}\frac{1}{(1+2nb)^{2m-1}}\right)\Big\}. \end{aligned} \tag{42}$$

Für kleine Magnetfelder kann man durch nochmalige Anwendung der Eulerschen Summenformel auf die Gleichung (42) die Potenzreihenentwicklung nach $b$ finden. Da ferner $\mathfrak{L}$ nur von den beiden Invarianten $a^2 - b^2$ und $a^2 b^2$ abhängen kann — woraus für $\mathfrak{L}(a, b)$ folgt: $\mathfrak{L}(a, 0) = \mathfrak{L}(0, i a)$ —, so kann man die noch fehlenden Koeffizienten $c_m$, deren direkte Berechnung sehr umständlich wäre, aus dieser Beziehung indirekt ermitteln. Daß die direkte Berechnung von $c_m$ die gleichen Resultate liefert, haben wir an $c_2$ und $c_3$ nachgerechnet; den allgemeinen Beweis hierfür haben wir jedoch nicht gefunden. Auf diese Weise erhält man zunächst für kleine Felder ($a \ll 1$, $b \ll 1$):

$$\mathfrak{L} \approx \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + 16\pi^2 m c^2 \left(\frac{m c}{h}\right)^3 \left[\frac{(a^2 - b^2)^2 + 7(a b)^2}{180} + \frac{13(a b)^2(a^2 - b^2) + 2(a^2 - b^2)^3}{630} \ldots\right]. \tag{43}$$

Für den entgegengesetzten Grenzfall ($a \ll 1$, $b \gg 1$) ergibt sich

$$\mathfrak{L} \approx \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + 16\pi^2 m c^2 \left(\frac{m c}{h}\right)^3 \left\{ b^3 \left[\frac{1}{12}\log b - 0{,}191\right] + \frac{b}{4}[\log b - 0{,}145] + \frac{\log b}{8} + 0{,}202 - \frac{a^2}{12}[\log b + 0{,}116] + b\left[\frac{a^2}{12} + \frac{a^4}{90} + \cdots\right] + \cdots \right\} \quad (44)$$

Um das allgemeine Verhalten von $\mathfrak{L}$ für beliebige Felder besser überschauen zu können, haben wir noch versucht, eine Integraldarstellung für $\mathfrak{L}$ zu gewinnen. Dies ist möglich, wenn man von den üblichen Integraldarstellungen der Zeta-Funktion ausgeht. Man erhält:

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + 4\pi^2 m c^2 \left(\frac{m c}{h}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\eta} \frac{d\eta}{\eta^3} \left\{ -a\eta \operatorname{ctg} a\eta \cdot b\eta \operatorname{Ctg} b\eta + 1 + \frac{\eta^2}{3}(b^2 - a^2) \right\}$$

$$= \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + 4\pi^2 m c^2 \left(\frac{m c}{h}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\eta} \frac{d\eta}{\eta^3} \left\{ -iab\eta^2 \frac{\operatorname{Cos}(b + ia)\eta + \operatorname{Cos}(b - ia)\eta}{\operatorname{Cos}(b + ia)\eta - \operatorname{Cos}(b - ia)\eta} + 1 + \frac{\eta^2}{3}(b^2 - a^2) \right\}. \quad (45)$$

Aus der letzten Form ist besonders einfach zu sehen, daß $\mathfrak{L}$ nur von den beiden Invarianten $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2$ und $(\mathfrak{E}\mathfrak{B})^2$ abhängt. Die Cos-Glieder gestatten nämlich eine Entwicklung nach dem Quadrat des Arguments $(b + ia)^2 = b^2 - a^2 + 2i(ab)$ bzw. $(b - ia)^2 = b^2 - a^2 - 2iab$. Da das Gesamtresultat reell ist, kann es daher als Potenzreihe in $b^2 - a^2$ und $(ab)^2$ dargestellt werden, die allgemein durch $\frac{\mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2}{|\mathfrak{E}_k|^2}$ bzw. $\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{B})^2}{|\mathfrak{E}_k|^4}$ ersetzt werden können. $\left(|\mathfrak{E}_k| = \frac{m^2 c^3}{e\hbar}\right)$. Die Lagrange-Funktion lautet also für beliebig gerichtete Felder:

$$\mathfrak{L} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2) + \frac{e^2}{hc}\int_0^\infty e^{-\eta}\frac{d\eta}{\eta^3}\left\{ i\eta^2(\mathfrak{E}\mathfrak{B}) \frac{\cos\left(\frac{\eta}{|\mathfrak{E}_k|}\sqrt{\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2 + 2i(\mathfrak{E}\mathfrak{B})}\right) + \text{konj.}}{\cos\left(\frac{\eta}{|\mathfrak{E}_k|}\sqrt{\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2 + 2i(\mathfrak{E}\mathfrak{B})}\right) - \text{konj.}} + |\mathfrak{E}_k|^2 + \frac{\eta^2}{3}(\mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2) \right\}. \quad (45\,a)$$

Das erste Entwicklungsglied der Gleichung (43) stimmt mit den Resultaten von Euler und Kockel (l. c.) überein.

Allerdings bedarf die Frage nach der Konvergenz dieser Potenzreihenentwicklung noch einer näheren Untersuchung. Setzt man $a = 0$, so konvergiert das Integral (45) für jeden Wert von $b$. Wenn jedoch $a \neq 0$ ist, so verliert das Integral an den Stellen $\eta = \pi/a, 2\pi/a, \cdots$, an denen $\operatorname{ctg} a\eta$ unendlich wird, seinen Sinn. Dementsprechend wird auch die Potenzreihenentwicklung nach $a$, von der wir ausgegangen sind, nur semikonvergent sein können. Man kann dem Integral (45) einen eindeutigen Sinn geben, wenn man einen Integrationsweg vorschreibt, der die singulären Stellen $\pi/a$, $2\pi/a$ vermeidet. Das Integral (45) enthält aber dann zusätzliche imaginäre Glieder, die physikalisch nicht unmittelbar interpretiert werden können. Ihren Sinn erkennt man sofort, wenn man ihre Größe abschätzt. Das Integral um den Pol $\eta = \pi/a$ von (45) hat (für $b = 0$) den Wert $-\frac{2i}{\pi} \cdot 4a^2 mc^2 \left(\frac{mc}{h}\right)^3 e^{-\frac{\pi}{a}}$. Dies ist die Größenordnung der Glieder, die von der Paarerzeugung im elektrischen Felde Rechenschaft geben. Das Integral (45) ist also ähnlich aufzufassen, wie die Integration über einen Resonanznenner in der Störungstheorie. Man kann annehmen, daß ein Dämpfungsglied, das der Häufigkeit des Resonanzprozesses entspricht, für die Konvergenz des Integrals sorgt und daß das Resultat, das man bei Umgehen der singulären Stellen erhält, richtig ist bis auf Glieder, deren Größe der Häufigkeit des Resonanzprozesses entspricht.

Die Abweichungen von der Maxwellschen Theorie bleiben nach (43) und (44) sehr klein, solange $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ klein sind gegen das elektrische Feld, das im Abstand $\sqrt{137} \cdot e^2/mc^2$ vom Schwerpunkt eines Elektrons herrscht. Aber selbst wenn etwa das magnetische Feld diesen Wert überschreitet, so bleiben die Zusätze zu den Maxwell-Gleichungen klein (im Verhältnis zu den ursprünglichen Gliedern) von der relativen Ordnung $\frac{1}{3\pi}\frac{e^2}{hc}$, solange der $\log b$ von der Größenordnung 1 ist. Die Abweichungen z. B. von der gewöhnlichen Coulomb-Kraft zwischen zwei Protonen, die von den Gliedern (43) und (44) herrühren, bleiben also stets sehr klein. Allerdings muß bei dieser Abschätzung berücksichtigt werden, daß gerade für ein Coulombsches Feld die Zusatzglieder, welche die Ableitungen der Feldstärken enthalten, wichtiger sein können, als die in den Gleichungen (43) und (44) berücksichtigten.

### *§ 3. Bedeutung des Resultats in der Quantentheorie der Wellenfelder.*

Die im letzten Abschnitt abgeleiteten Resultate können nicht ohne weiteres in die Quantentheorie der Wellenfelder übertragen werden. Viel-

mehr kann man leicht zeigen, daß der Zustand der Materie in einem homogenen Felde in der Quantentheorie der Wellenfelder nicht durch die gewonnenen Gleichungen beschrieben wird. Wenn man nämlich mit dem im letzten Abschnitt behandelten Zustand der Materie als „ungestörtem Zustand" beginnt, so gibt es Matrixelemente der Störungsenergie, die zur gleichzeitigen Entstehung eines Lichtquants und eines Paares gehören. Wenn nun auch die Energie nicht zur wirklichen Erzeugung dieser Teilchen ausreicht, so geben diese Matrixelemente doch zu einer Ströungsenergie zweiter Ordnung Anlaß. Diese kommt also durch die virtuelle Möglichkeit des Entstehens und Verschwindens von Lichtquant und Paar zustande, und die Rechnung liefert für sie ein divergentes Resultat. Man kann das Auftreten dieser Störungsglieder auch anschaulich plausibel machen durch den Hinweis darauf, daß z. B. die Kreisbahnen in einem Magnetfeld keine wirklichen stationären Zustände sind, sondern daß Elektronen in diesen Zuständen strahlen können. In der klassischen Theorie der Wellenfelder braucht man — dies ist für den physikalischen Inhalt der Rechnungen des letzten Abschnitts entscheidend — diese Strahlung nicht zu berücksichtigen, da aus der schließlich gewonnenen Lösung zu erkennen ist, daß die Ladungsdichte und Stromdichte der Materie verschwindet, daß also keine Strahlung auftritt. In der Quantentheorie der Wellen dagegen bleibt ein Rest dieser Strahlung in Form einer divergenten Störungsenergie zweiter Ordnung.

Man kann allerdings auch einsehen, daß eine Störungsenergie genau der gleichen Art schon im feld*freien* Vakuum eintritt („Selbstenergie des Vakuums"). Solche Selbstenergien treten immer dann auf, wenn man die Beiträge zweiter oder höherer Ordnung zur Energie berechnet, die durch den virtuellen Übergang in einen anderen Zustand *und Rückkehr in den Ausgangszustand* entstehen. Diese Selbstenergien hat man bisher stets weggelassen. Z. B. berechnet man den Wirkungsquerschnitt für die Compton-Streuung, indem man eine Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung durchführt. Würde man auch die Glieder vierter Ordnung mit berücksichtigen, so erhielte man Beiträge der eben erwähnten Art, die kein konvergentes Resultat liefern. Die Berechnung der Streuung von Licht an Licht (l. c.) wird in einer Störungsrechnung bis zur vierten Ordnung (also bis zur ersten Ordnung, die zu dem betreffenden Prozeß einen Beitrag liefert) durchgeführt, die Beiträge der sechsten Ordnung würden hier bereits divergieren. Die bisherigen Erfolge dieser Rechnungen, z. B. bei der Klein-Nishina-Formel, scheinen zu zeigen, daß dieses Weglassen der divergenten Beiträge höherer Ordnung zu richtigen Resultaten führt. Wenn dies der

Fall ist, so können nach dem eben Gesagten auch die Resultate des § 2 in die Quantentheorie der Wellen übernommen werden. Dies ist auch physikalisch plausibel, da das Auftreten der genannten Strahlungsglieder korrespondenzmäßig unverständlich bliebe. Jedes einzelne Glied in der Entwicklung der Energiedichte nach Potenzen von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ kann dann anschaulich einem Streuprozeß zugeordnet werden, dessen Wirkungsquerschnitt aus ihm bestimmt wird. Die Glieder vierter Ordnung z. B. geben die gewöhnliche Streuung von Licht an Licht, die Glieder sechster Ordnung bestimmen den Wirkungsquerschnitt für Prozesse, bei denen drei Lichtquanten aneinander gestreut werden usw. Ganz unabhängig von der Frage, ob das Weglassen der Glieder höherer Ordnung physikalisch zulässig ist, muß dabei jedes Entwicklungsglied im Resultat des letzten Abschnitts mit dem Resultat einer direkten Berechnung des betreffenden Streuprozesses nach der Quantentheorie der Wellen übereinstimmen, wenn die Störungsrechnung nur bis zu dem ersten Gliede durchgeführt wird, das zum betreffenden Prozeß einen Beitrag liefert; denn in beiden Rechenmethoden sind die Beiträge der Glieder vernachlässigt, die einem Entstehen und Verschwinden von Lichtquant und Paar entsprechen. [Die Übereinstimmung der Glieder vierter Ordnung mit den durch direkte Berechnung der Streuung von Licht an Licht gewonnenen[1]) gibt daher eine Probe für die Richtigkeit der Rechnung.] Es scheint aus diesem Grunde nicht unmöglich, daß selbst die Resultate für $|\mathfrak{B}| \geqq |\mathfrak{E}_k|$ auf die Erfahrung angewendet werden können. Dies ist aber sicher *nicht* möglich für $|\mathfrak{E}| \gtrsim |\mathfrak{E}_k|$, da bei großen elektrischen Feldern die tatsächlich eintretende Paarbildung den oben durchgeführten Rechnungen die Grundlage entzieht.

### *§ 4. Die physikalischen Konsequenzen des Resultats.*

Die im zweiten Abschnitt hergeleiteten Resultate haben formal eine große Ähnlichkeit mit den Ansätzen, die Born[2]) seiner Abänderung der Maxwellschen Gleichungen zugrunde gelegt hat. Auch bei Born tritt an die Stelle der klassischen Lagrange-Funktion $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2$ eine kompliziertere Funktion der beiden Invarianten $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{B}^2$ und $(\mathfrak{E}\mathfrak{B})^2$, die übrigens [vgl. [1])] in der Größenordnung der ersten Entwicklungsglieder wegen des tatsächlichen Zahlwertes von $e^2/\hbar c$ mit (43) übereinstimmt. Es ist jedoch wichtig, auch die Unterschiede der Resultate hervorzuheben. Von Born werden die veränderten Maxwellschen Gleichungen zum Ausgangspunkt der

[1]) H. Euler und B. Kockel l. c. — [2]) M. Born, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410, 1933; M. Born und L. Infeld, ebenda **144**, 425, 1934; **147**, 522, 1934; **150**, 141, 1935.

Theorie gemacht, während diese Veränderung in der Diracschen Theorie als eine indirekte Konsequenz der virtuellen Möglichkeit der Paarerzeugung erscheint. Damit hängt zusammen, daß in der Diracschen Theorie die hier berechneten Abänderungen der Maxwellschen Gleichungen keineswegs die einzigen sind — es kommen noch Glieder, welche höhere Ableitungen der Feldstärken enthalten, hinzu[1]) — und daß daher insbesondere die Frage nach der Selbstenergie der Elektronen gar nicht durch die Betrachtung dieser Abänderungen allein entschieden werden kann. Dabei bleibt das Resultat der Bornschen Theorie, daß Abänderungen der Maxwell-Gleichungen der hier betrachteten Größenordnung unter Umständen genügen, um die Schwierigkeiten der unendlichen Selbstenergie zu beseitigen, ein wichtiger Hinweis für die weitere Entwicklung der Theorie.

In diesem Zusammenhang muß auch die Frage gestellt werden, ob die aus der Diracschen Theorie abgeleiteten Resultate über die Streuung von Licht an Licht usw. schon als endgültig betrachtet werden können, oder ob zu erwarten ist, daß die spätere Theorie zu anderen Ergebnissen führt. Die Theorie des Positrons und die bisherige Quantenelektrodynamik sind zweifellos als vorläufig anzusehen. Besonders erscheinen in dieser Theorie die Vorschriften für die Bildung der Matrix $S$ (die Inhomogenität der Dirac-Gleichung) willkürlich. Für die spezielle in l. c. I eingeführte Matrix $S$ läßt sich kaum viel mehr als ihre relative mathematische Einfachheit (zusammen mit einigen Forderungen über die Formulierung der Erhaltungssätze) vorbringen. Aus diesem Grunde erscheinen Abweichungen der späteren Theorie von der bisherigen an diesem Punkte möglich. Da solche Abweichungen gerade auf die Abänderungen der Maxwellschen Gleichungen einen bestimmenden Einfluß ausüben könnten, so wird man sich auf die bisherige Theorie wohl nur in der Größenordnung und der qualitativen Form dieser Abänderungen verlassen können. Es ist jedoch bisher auch kaum möglich, über die endgültige Form der Maxwellschen Gleichungen in der zukünftigen Quantentheorie des Feldes bestimmte Aussagen zu machen, da dazu ein Eingehen auf die Gesamtheit der Vorgänge, an denen Teilchen sehr hoher Energie beteiligt sind (z. B. Auftreten der „Schauer"), wohl unerläßlich ist.

[1]) E. A. Uehling l. c. und R. Serber l. c.

# Zur Theorie der Schlauchentladungen.

Von **R. Seeliger** und **K. Sommermeyer** in Greifswald.

(Eingegangen am 27. Dezember 1935.)

**Es werden die Grundlagen einer Theorie der Einschnürung des Entladungsquerschnitts entwickelt, die man in elektronegativen Gasen beobachtet hat. Das Wesentliche ist, daß die im Konzentrationsgefälle nach außen wandernden Elektronen sich durch Anlagerung in negative Ionen verwandeln, und daß diese Ionen dann umkehren und dem elektrischen Querfeld folgend nach innen wandern. Je nach den Versuchsbedingungen werden die Ionen vernichtet durch Wiedervereinigung oder durch Entionisierung, woraus sich eine Einteilung der Schlauchentladungen in zwei Grundformen ergibt.**

Mit der eigentümlichen Einschnürung des Entladungsquerschnitts, die man in elektronegativen Gasen beobachtet, haben sich bisher nur wenige experimentelle Arbeiten beschäftigt. Wulfhekel und der eine von uns[1]) hatten schon vor längerer Zeit ein bereits recht aufschlußreiches Beobachtungsmaterial mitgeteilt, und Keller[2]) hat kürzlich, allerdings in einem anderen Druck- und Strombereich und ohne auf unsere Ergebnisse einzugehen, einige weitere Messungen angestellt. Zur Theorie liegt bisher überhaupt nur eine kurze Notiz von Güntherschulze[3]) vor; in ihr werden theoretische Vorstellungen entwickelt auf Grund eines als „Ionenmanteleffekt" bezeichneten Vorgangs. Wir sind nun inzwischen zu einer Theorie jener Einschnürungen gelangt, die von den Vorstellungen Güntherschulzes grundsätzlich verschieden ist. Hierüber zu berichten, dürfte nützlich sein, weil es sich nicht nur um eine kleine Teilfrage aus der Theorie der Gasentladungen, sondern um das Verständnis einer Gruppe von Entladungsformen handelt, denen man recht oft begegnet und die auch von erheblicher praktischer Bedeutung sind. Wir hatten diese Formen als „Schlauchentladungen" bezeichnet; es ist das ein neutraler, nur das Aussehen der Entladung beschreibender Name, der damals lediglich gewählt wurde zur Unterscheidung von den „kontrahierten Entladungen", worauf wir noch zurückkommen werden. Die Bezeichnung „Ionenmantel" hingegen nimmt bereits eine ganz bestimmte theoretische Vorstellung vorweg und beschreibt diese sogar sehr anschaulich und eindeutig. Gerade deshalb aber halten wir sie für gefährlich; denn wir sind zu dem Ergebnis gekommen, daß es nicht nur keinen Ionenmantel gibt, sondern daß im Gegenteil die

[1]) R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 316, 1932; H. Wulfhekel u. R. Seeliger, ebenda **34**, 57, 1933. — [2]) F. Keller, ZS. f. Phys. **97**, 8, 1935. — [3]) A. Güntherschulze, ebenda **91**, 724, 1934.

Ionenverteilung eine ganz andere ist als die in einem die Entladung umhüllenden „Mantel" und daß die Erklärung für das Zustandekommen der Schlauchentladungen in grundsätzlich anderer Richtung zu suchen ist.

1. Wir wollen zuerst die bisherigen experimentellen Befunde nochmals kurz zusammenfassen und erläutern. Die positive Säule — um diesen Entladungsteil handelt es sich nämlich stets — ist in Strenge stets radial inhomogen, und zwar einfach aus rein thermischen Gründen; denn die in jedem Volumenelement erzeugte Wärme muß nach außen hin abfließen, und daraus folgt zwangsläufig eine Abnahme der Gastemperatur bzw. eine Zunahme der Gasdichte von der Achse der Säule nach außen hin. Die thermische Inhomogenität äußert sich bei quantitativ genügend starker Ausbildung in einer „Kontraktion", die in zylindrischen Rohren bis zu einer scheinbaren Ablösung der Säule von der Rohrwand und einer subjektiv mehr oder minder ausgeprägten Zusammendrängung der Leuchterscheinungen in der Umgebung der Achse führen kann. Dies kann sogar, wie die Untersuchungen von Elenbaas über den Quecksilberhochdruckbogen gezeigt haben, bis zur Ausbildung einer Schlauchentladung, d. h. bis zu einer wirklichen Ablösung der Entladung von der Wand getrieben werden insofern, als der Trägerverlust durch den Wandstrom keine Rolle mehr spielt gegenüber dem Trägerverlust durch die Volumenkombination. Unter weniger extremen Bedingungen jedoch erhält man solche Schlauchentladungen nur bei Gegenwart von elektronegativen Gasen, d. h. unter Mitwirkung von elektronegativen Ionen.

Die Schlauchentladungen sind nach außen hin „geschlossen", d. h. die Stromdichte und die Trägerdichten nehmen nach außen hin nicht kontinuierlich ab, sondern die Entladungsbahn ist wirklich beschränkt auf ein begrenztes, um die Achse liegendes Gebiet, und außerhalb dieses Gebietes ist das Gas praktisch frei von Ladungsträgern; der ambipolare radiale Trägerstrom reicht hier also nicht bis zur eigentlichen Rohrwand. Die Schlauchentladungen entwickeln sich ferner mit Zunahme der Stromdichte und der Gasdichte nicht wie die kontrahierten Säulen in stetig ausgeprägterer Form, sondern es gibt zumindest in den bisher allein untersuchten „engen" Rohren kritische Stromstärken und kritische Drucke, oberhalb welcher sie erst existenzfähig sind. Diese liegen um so tiefer, je elektronegativer das Gas bzw. je größer die Beimischung eines elektronegativen Gases (z. B. zu einem Edelgas) sind. Diese von uns l. c. gefundenen Ergebnisse werden nun noch ergänzt durch die Feststellung von Keller, daß es auch in „weiten" Rohren und insbesondere bei der hier realisierbaren lichtlosen Säule eine Einschnürung der Entladungsbahn in einer für elektronegative

Gase kennzeichnenden und also durch die Gegenwart elektronegativer Ionen bedingten Ausprägung gibt. Leider hat es sich Keller entgehen lassen, die Verbindung zu den von uns untersuchten Formen herzustellen.

2. Wer die Theorie der positiven Säule kennt, weiß, daß es praktisch nicht möglich ist, den Schlauchentladungen durch mathematische Ansätze nach Art der Ansätze der üblichen Diffusiontheorie beizukommen. Schon die Berücksichtigung der thermischen Inhomogenität führt auf erhebliche formale Schwierigkeiten, und die Berücksichtigung der Bildung von negativen Ionen führt auch ohne eine thermische Inhomogenität auf ein System von Gleichungen[1]), mit denen kaum mehr etwas anzufangen sein dürfte. Man muß sich deshalb beschränken auf mehr qualitative Überlegungen, kann aber, wie wir sehen werden, auch im Rahmen solcher doch schon recht viel aussagen.

Güntherschulze stellt sich die Sachlage in einer Schlauchentladung so vor, „daß sich die Strömung mit einem Mantel negativer Raumladung umgibt, die die Strömung zu einem mehr oder weniger engen Schlauch zusammendrängt", „daß sich die hier behandelte negative Ladung von der auf der Rohrwand sitzenden, ohne die Mitwirkung der Gefäßwände zustandekommenden, dadurch unterscheidet, daß sie nicht flächenhaft, sondern räumlich verteilt ist und einen mehr oder weniger dicken lockeren Mantel bildet", ferner, „daß diese räumliche Ladung ebenso wie die Rohrwandladung alle durch Querdiffusion sich ihr nähernden Elektronen bremst und damit auch ihre Umwandlung in negative Ionen begünstigt, womit sie sich bis zu einem gewissen Grade weiter verstärkt", und endlich, „daß außer der Zusammendrängung der Strömung zu einem Schlauch dieser Mantel weiter die Wirkung hat, positive Ionen aus der Entladung anzusaugen und durch Wiedervereinigung mit den negativen Ionen zu neutralisieren". Demgegenüber sind wir durch diffusionstheoretische Betrachtungen zu wesentlich anderen Vorstellungen gekommen. Wir sehen dabei ganz ab von der schwierigen potentialtheoretischen Seite der Angelegenheit[2]) und wollen nur folgendes dazu bemerken: Eine auf der Oberfläche eines Zylinders verteilte Ladung, oder allgemeiner eine zwischen zwei konzentrischen Zylindern verteilte Raumladung von axialsymmetrischer Anordnung gibt (bei einer in axialer Richtung homogenen Ladungsdichte) überhaupt keine radiale Kraftkomponente[3]). Dies gilt streng, wenn der Zylinder unendlich lang ist und praktisch um so genauer, je kleiner das Verhältnis von Zylinder-

[1]) R. Seeliger u. A. Kruschke, Phys. ZS. **34**, 883, 1933. — [2]) Vgl. dazu F. Ollendorff u. R. Seeliger, ebenda **33**, 577, 1932. — [3]) Eine diesbezügliche Bemerkung bei Sommermeyer (l. c.) ist demgemäß ebenfalls abzuändern.

radius zu Zylinderlänge ist. Das Ionenmantelmodell liefert also durchaus nicht ohne weiteres eine radiale kontrahierende Kraft auf die von dem Mantel umhüllte Entladung, und wie in der gewöhnlichen Säule rührt sicher auch bei den Schlauchentladungen die radiale Kraft her von positiven, über den ganzen Querschnitt verteilten Raumladungen.

3. Wir beginnen mit einer Erinnerung an die Diffusionstheorie einer Säule, in der nur Elektronen und positive Ionen vorhanden sind. Das radiale Querfeld bremst hier bekanntlich die Elektronen und beschleunigt die Ionen derart, daß der totale nach außen fließende Strom ambipolar ist. Bezeichnen wir den Diffusionsanteil der radialen Ströme mit dem Index $d$, den elektrischen Anteil mit dem Index $e$, so ist der Gesamtstrom nach außen für die beiden Trägerarten:

$$j^- = j_d^- - j_e^-,$$
$$j^+ = j_d^+ + j_e^+$$

und die Ambipolarität verlangt, daß $j^+ = j^-$ ist. Betrachten wir nun eine Säule, die auch noch negative Ionen enthält. Wenn die Verteilung dieser Ionen die von der Ionenmanteltheorie angenommene ist — ihre Konzentration also nach außen hin zunimmt — und wir die radialen Ionenströme mit $J_{d,e}^-$ bezeichnen, ist der negative Gesamtstrom

$$J^- = j_d^- - j_e^- - J_d^- - J_e^-.$$

Er würde also cet. par. kleiner sein als ohne die negativen Ionen, und damit wieder Ambipolarität besteht, müßte das Querfeld also nun kleiner sein. Mit anderen Worten: Ambipolarität, die im stationären Zustand natürlich auf jeden Fall bestehen muß, ist nicht vereinbar mit der Annahme eines Ionenmantels und zugleich mit der Forderung nach einer Verstärkung des radialen Feldes, d. h. mit der kontrahierenden Wirkung, die durch die Ionenmanteltheorie gerade erklärt werden soll. Wir sind uns natürlich klar darüber, daß diese ganze Argumentation mit einiger Vorsicht zu betrachten ist und ihre strenge Fassung eben nur im Rahmen der vollständigen, eingangs erwähnten Diffusionsansätze gegeben werden könnte. Unsere Bedenken haben wir zum Ausdruck gebracht durch die Einschränkung „cet. par.", glauben aber, daß die obige Überlegung doch das Wesentliche trifft. Sie ist sicher bindend, wenn durch die Gegenwart der negativen Ionen die radiale Konzentrationsverteilung der Elektronen nicht merklich geändert wird, die Wirkung der Ionen also als eine „kleine Störung" aufgefaßt werden kann; fraglich ist aber, ob dieser gestörte Zustand stabil ist. Für die eigentliche Theorie der Schlauchentladungen, auf die wir nun eingehen wollen, sind übrigens diese Dinge ohne grundsätzliche Bedeutung.

4. Der Mechanismus der Vorgänge, die sich in einer Schlauchentladung abspielen, muß jedenfalls ein grundsätzlich anderer sein, als die Ionenmanteltheorie annimmt, und läßt sich unserers Erachtens nur folgendermaßen verstehen. Die Elektronen, die im Inneren der Säule gebildet werden, wandern der ambipolaren Diffusion entsprechend nach außen, lagern sich dabei entsprechend der Stoßzahl und Anlagerungswahrscheinlichkeit an die elektronegativen Gasmoleküle an und bilden negative Ionen. Diese Ionen aber wandern nun im Querfeld nach innen zurück, bis sie durch Rekombination [und zwar nur in Mehrfachstößen[1])] mit positiven Ionen oder durch erneute Abtrennung des Elektrons durch Elektronenstoß[2]) wieder zu neutralen Gebilden werden und das Spiel von neuem beginnt. Es wandern also in der Schlauchentladung Elektronen und positive Ionen nach außen, negative Ionen nach innen. Dies Zurückwandern der negativen Ionen ist wesentlich und es ist deshalb wichtig zu bemerken, daß es weitgehend unabhängig von der Konzentrationsverteilung der Ionen angenommen werden kann. Es folgt das aus der Überlegung, daß der Diffusionsanteil eines Trägerstromes gegeben ist durch

$$D\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{k}{e}\cdot\mu\cdot T\cdot\frac{\partial n}{\partial r}$$

($T$ = Temperatur der Träger, $\mu$ = Beweglichkeit der Träger) und der elektrische Anteil durch $n\cdot\mu\cdot\mathfrak{E}_q$ ($\mathfrak{E}_q$ = Querfeldstärke). Denn es ist die Temperatur der negativen Ionen sicher sehr klein $\left(\frac{kT}{e} \ll \mathfrak{E}_q\right)$ und deshalb der Diffusionsanteil des negativen Ionenstroms sicher klein gegen den elektrischen Anteil, wenn nicht ganz unwahrscheinlich große Konzentrationsgradienten vorhanden sind. Wesentlich ist aber natürlich ferner für die Beurteilung der Brauchbarkeit unserer Theorie, daß sich die Elektronen nicht nur überhaupt in negative Ionen verwandeln und dann umkehren, sondern daß dies rechtzeitig geschieht. Es kommt also darauf an, zu zeigen, innerhalb welcher Entfernung von der Achse die Elektronen genügend viele Zusammenstöße mit Gasteilchen gemacht haben, um sich alle in negative Ionen haben umbilden zu können. Die Möglichkeit zu einer Abschätzung gibt eine Überlegung, die in einer früheren Arbeit des einen von uns[2]) durchgeführt worden ist. Wie dort gezeigt wurde, ist die mittlere Lebensdauer der Elektronen in einer Säule vom Radius $R$

$$\bar{t} = \frac{\pi}{18}\frac{R^2}{D_a},$$

[1]) K. Sommermeyer, Phys. ZS. **34**, 582, 1933; vgl. dazu auch A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen I, § 72. — [2]) K. Sommermeyer, l. c.

wo $D_a$ der ambipolare Diffusionskoeffizient ist. Ist $v$ die mittlere Elektronengeschwindigkeit und $\lambda$ die mittlere Elektronenweglänge, so ist also die mittlere Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons, ehe es an die Berandung $r = R$ gelangt,

$$S = \frac{\pi}{18} \cdot \frac{R^2 v}{D_a \cdot \lambda}.$$

Wir setzen hierin $D_a = \frac{k}{e} \mu_+ T_- = \frac{2}{3} \mu_+ V$ und $v = 5{,}9 \cdot 10^7 \sqrt{V}$ ($V$ = mittlere Voltenergie der Elektronen) und ferner $\mu_+ = \mu_1/p$, $\lambda = \lambda_1/p$ ($p$ = Gasdruck in mm Hg) und erhalten

$$S = 1{,}5 \cdot 10^7 \frac{R^2 p^2}{\mu_1 \lambda_1 \sqrt{V}}.$$

Wenn $\zeta$ die Anlagerungswahrscheinlichkeit der Elektronen ist, d. h. der Bruchteil der Stöße, die zu einer Anlagerung führen, müßte also $S \cdot \zeta \geqq 1$ sein. Nun ist $\lambda_1 \sim 10^{-1}$, $\mu_1 \sim 10^3$ und $V \sim 1$ und wir erhalten also die Bedingung

$$S \cdot \zeta \sim (10^5 \cdot \zeta)\, R^2 p^2 \geqq 1.$$

Soweit die Anlagerungswahrscheinlichkeiten schon einigermaßen bekannt sind[1]), kommt man auf ganz vernünftige Werte für $R \cdot p$ und jedenfalls auf keine ernstliche Schwierigkeit für unsere Theorie. Quantitative Messungen an Schlauchentladungen, welche die Sachlage vollständig klarstellen sollen, müssen aber nun natürlich hier einsetzen und sind in Vorbereitung.

Auf Einzelheiten einzugehen würde vorläufig noch allzusehr in das Gebiet bloßer Spekulationen führen. Wir wollen deshalb zum Schluß nur noch eine ergänzende Überlegung anstellen, die sich unmittelbar an das Vorhergehende anschließen läßt. Es erhebt sich nämlich die Frage, wodurch sich die leuchtenden, von uns l. c. untersuchten Schlauchentladungen und die lichtlosen, von Keller l. c. beschriebenen Entladungsformen unterscheiden. Nach unserer Theorie ist die Sachlage unschwer zu übersehen: In den lichtlosen Entladungen finden Ionisationen nicht in merklicher Zahl statt, sondern es werden lediglich die vorhandenen Elektronen in negative Ionen umgewandelt und diese dann wieder durch Abspaltung des angelagerten Elektrons entionisiert; die rückkehrenden negativen Ionen werden also nicht durch Rekombination, sondern durch diese Entionisierung als solche vernichtet, und man hat es vorwiegend lediglich mit

[1]) Vgl. A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen I, § 45.

dem oben beschriebenen Kreislauf (Elektron, nach außen wandernd → Ionenbildung durch Anlagerung → Ionen, nach innen wandernd → Entionisierung) zu tun. In den leuchtenden Entladungen hingegen werden positive Ionen und Elektronen dauernd neuerzeugt und müssen deshalb im stationären Zustand auch wieder vernichtet werden; da der ambipolare Querstrom nicht bis zur eigentlichen Rohrwand reicht und also die Vernichtung nicht dort in bekannter Weise stattfinden kann, muß zu der Entionisierung noch eine Volumenrekombination zwischen positiven und negativen Ionen hinzutreten. Dazu kommt nun aber noch, daß infolge dieser Volumenrekombination eine Verstärkung des Querfeldes eintreten muß. Durch die Wanderung der negativen Ionen nach innen findet nämlich eine radiale Ladungstrennung statt, die das Querfeld an sich schwächt, und diese feldschwächende Ladungstrennung wird durch die Volumenrekombination aufgehoben. Die Verstärkung des Querfeldes durch die Volumenrekombination geht dabei jedenfalls noch hinaus über den Wert, der sich (bei derselben Stromstärke usw.) ohne negative Ionen einstellen würde, und sie rührt, um dies nochmals zu betonen, nicht her von der elektrostatischen Wirkung eines Ionenmantels, sondern von der positiven Säulenraumladung. Die auseinandergesetzten Verschiedenheiten zwischen den leuchtenden und den dunklen Formen müssen sich natürlich in beobachtbaren Verschiedenheiten der Stromstärkeabhängigkeit ihrer Eigenschaften äußern, und zwar in dem Sinne einer viel stärkeren Stromstärkeabhängigkeit des Querschnitts der leuchtenden Form.

*Greifswald*, Seminar für theoretische Physik.

# Eine Bemerkung über die Raman-Spektren der Sulfate bei verschiedener Konzentration.

Von S. M. Mitra in Dacca, Bengalen (Indien).

(Eingegangen am 3. November 1935.)

Untersuchungen über den Raman-Effekt von Schwefelsäure und Sulfaten in wässeriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen sind von einer Reihe von Forschern ausgeführt worden; die Ergebnisse weichen aber recht beträchtlich voneinander ab. In diesem Zusammenhang sei auf die Messungen der Raman-Frequenz der stärksten Linie des Sulfations in Salzlösungen von Embrikos[1]) hingewiesen. Für Lithium- und Magnesiumsulfat beobachtete er, daß diese Frequenz mit steigender Konzentration höher wird. Wir stellen seine Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammen.

Tabelle 1[2]).

| Substanz | Konzentration | $\Delta\nu$ | Substanz | Konzentration | $\Delta\nu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Lithiumsulfat | 1 n | 989 | Magnesiumsulfat | 1 n | 985,7 |
| | 2 n | 999,4 | | 2 n | 995,7 |

Später fanden Hollaender und Williams[3]) dasselbe, wogegen Woodward und Horner[4]) keine derartige Verschiebung beobachteten.

Vor kurzem habe ich die Messungen an den genannten Salzen über einen beträchtlichen Konzentrationsbereich wiederholt, wobei ich ein Woodsches Rohr mit einem Spektrographen hoher Dispersion verwandte, und konnte keinerlei Anzeichen der Frequenzverschiebung in dem von Embrikos angegebenen Betrage entdecken. Im folgenden sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß die Frequenz der stärksten Raman-Linie des Sulfations in Salzlösungen innerhalb der Fehlergrenzen unserer Messungen unabhängig von der Konzentration ist.

---

[1]) N. Embrikos, ZS. f. Phys. **65**, 266, 1930. — [2]) Zitiert nach K. F. W. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 139. Berlin, Jul. Springer, 1931. — [3]) A. Hollaendre u. J. W. Williams, Phys. Rev. **38**, 1739, 1931. — [4]) L. A. Woodwaard u. R. G. Horner, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 129, 1934.

Tabelle 2. Frequenz der stärksten $SO_4''$-Linie.

| Substanz | Konzentration | $\Delta\nu$ | Substanz | Konzentration | $\Delta\nu$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Magnesiumsulfat | 1 n | 981 | Magnesiumsulfat | 5 n | 981 |
| | 2 n | 980 | | | |
| | 3 n | 981 | Lithiumsulfat | 1 n | 982 |
| | 4 n | 980 | | 2 n | 981 |

Zum Schluß bereitet es mir große Freude, Herrn Prof. S. N. Bose für sein freundliches Interesse an meiner Arbeit und Herrn Dr. J. C. Ghose dafür zu danken, daß er mir freundlicherweise seinen Spektrographen geliehen hat.

*Dacca, Bengal (Indien)*, University, Physics Laboratory.

# Über eine Approximation der Fermischen Verteilungsfunktion.

Von **Stefan Rozental** in Krakau.

(Eingegangen am 6. November 1935.)

**Es werden zwei Funktionen angegeben, welche die in der Thomas-Fermi-Methode auftretende Funktion $\varphi$ approximieren. Die eine, $\varphi_2$, ist eine Linearkombination von zwei, die andere, $\varphi_3$, von drei Exponentialfunktionen. Das Intervall, in welchem diese Funktionen noch eine brauchbare Näherung der $\varphi$-Funktion darstellen, ist $0 \leqq x \leqq 2$ (für $\varphi_2$) bzw. $0 \leqq x \leqq 10$ (für $\varphi_3$). Für größere $x$ gilt mit erheblicher Genauigkeit die asymptotische Lösung von Sommerfeld.**

Manche Probleme der Quantenmechanik lassen sich mit Hilfe der Thomas-Fermi-Methode lösen. Dabei tritt eine charakteristische Funktion $\varphi(x)$ auf, welche die Verteilung eines entarteten Elektronengases darzustellen erlaubt. Bekanntlich ist $\varphi(x)$ die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}}, \tag{1}$$

mit den Randbedingungen

$$\varphi(0) = 1, \qquad \varphi(\infty) = 0. \tag{2}$$

Bei der Behandlung einer Aufgabe mittels der Thomas-Fermi-Methode stößt man meistens auf die Schwierigkeit, daß man die Lösung der Gleichung (1) in geschlossener Form nicht hat. Es lassen sich also nur solche Folgerungen übersehen, die sich aus dem allgemeinen Verlauf der $\varphi$-Funktion ableiten lassen. Man kann zwar auch die numerische Lösung der Gleichung (1) benutzen und alle weiteren Rechnungen, wie Differentiationen, Integrationen usw. auf rein numerischem Wege ausführen, jedoch wird man zu diesem Mittel nur in den seltensten Fällen greifen. Der Aufwand an Rechenarbeit wird sehr groß, weil man dann auch jede weitere Funktion nur in Form einer Tabelle findet. Man hat deshalb nach solchen angenäherten Lösungen der Gleichung (1) gesucht, die sich in geschlossener Form darstellen lassen. Von diesen Näherungsfunktionen wird man verlangen, daß sie die Differentialgleichung möglichst gut erfüllen und, was für die praktischen Anwendungen besonders wichtig ist, einfach und „handlich" sind.

Sommerfeld[1]) hat eine Approximation der Fermi-Funktion dadurch bestimmt, daß er die asymptotische Lösung der Differentialgleichung gefunden hat. Sie lautet

$$\varphi_s = \frac{1}{(1+z)^{3,886}}, \tag{3}$$

wo

$$z = \left(\frac{x}{12^{2/3}}\right)^{0,772} \tag{3a}$$

ist. Diese Funktion stimmt mit der von Fermi auf numerischem Wege berechneten Lösung $\Phi$ für große $z$ ($z > 1$) sehr gut überein. Für kleinere $z$, d. h. für kleinere $x$ (dem Werte $z = 1$ entspricht $x = 5{,}25$) wird aber die Abweichung verständlicherweise ziemlich groß, weil ja $\varphi_S$ eine asymptotische Lösung darstellt. Diese Näherungsfunktion wird also vor allem in solchen Fällen gute Dienste leisten, wo es auf das Verhalten der Funktion $\varphi$ weit vom Anfangspunkt ankommt. Den Verlauf der Funktion $\varphi_S$ für große Werte des Argumentes zeigt die Tabelle 1, in der zum Vergleich die Funktionswerte der genauen Lösung $\Phi$ angegeben sind.

Tabelle 1.

| $x$ | $z$ | $\varphi_S$ | $\Phi$ | $x$ | $z$ | $\varphi_S$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 9,740 | 0,000 10 | 0,000 10 | 10 | 1,647 | 0,023 | 0,024 |
| 30 | 3,845 | 0,002 2 | 0,002 2 | 5 | 0,964 | 0,073 | 0,079 |
| 20 | 2,812 | 0,005 5 | 0,005 6 | 0 | 0 | 1 | 1 |

Für die Umgebung des Nullpunktes gilt mit großer Genauigkeit die Reihenentwicklung von Baker[2]):

$$\varphi_B = 1 - Bx + \frac{4}{3}x^{3/2} - \frac{2}{5}Bx^{5/2} + \frac{1}{3}x^3 + \frac{3}{70}B^2x^{7/2} - \frac{2}{15}Bx^4 + \frac{4}{63}\left(\frac{2}{3} + \frac{1}{16}B^3\right)x^{9/2} + \cdots \tag{4}$$

Bis $x = 0{,}1$ wird die Funktion schon durch die ersten vier Glieder dargestellt; bei Berücksichtigung aller oben angeführten Glieder kann man die Funktion noch bis $x = 0{,}5$ mit drei Dezimalen berechnen. Die Konstante $B$ ist gleich 1,5886.

Auf numerischem Wege ist die Funktion $\varphi$ von Fermi[3]) und von Bush und Caldwell[4]) berechnet worden, so daß wir eine genaue Tabelle

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932. — [2]) E. B. Baker, Phys. Rev. **36**, 630, 1931. — [3]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; siehe auch L. Brillouin, Die Quantenstatistik. Berlin, Jul. Springer, 1931. S. 419. — [4]) V. Bush u. S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

der Funktionswerte besitzen und dadurch einen Vergleich der verschiedenen Näherungsfunktionen vornehmen können.

Im folgenden werden zwei Approximationen für die $\varphi$-Funktion angegeben. Die eine ist zweigliedrig, stellt aber nur im Bereich $0 \leqq x \leqq 2$ eine gute Näherung dar. Die andere ist dreigliedrig, gilt dafür im Intervall $0 \leqq x \leqq 10$. In manchen Fällen, in denen man die Funktion nur in der Nähe des Kerns braucht, wird man sich mit der ersten einfacheren Form der Näherungsfunktion begnügen können. Diese zwei Näherungen findet man, wenn man sich die Aufgabe stellt, die numerisch berechnete Funktion mittels möglichst einfacher, aus Elementarfunktionen aufgebauter Ausdrücke zu approximieren. Es zeigt sich, daß zu diesem Zwecke die Exponentialfunktionen sehr gut geeignet sind. Sie besitzen außerdem die bei praktischen Anwendungen angenehme Eigenschaft, daß eine Differentiation oder Integration die Exponenten ungeändert läßt.

Beschränkt man sich auf das Intervall $0 \leqq x \leqq 2$, so genügt zur Approximation schon eine Linearkombination von zwei Exponentialfunktionen. Man findet:

$$\varphi_2(x) = 0{,}7345 \cdot e^{-0{,}562\,x} + 0{,}2655 \cdot e^{-3{,}392\,x}. \tag{5}$$

Diese Näherung wird aber, wie aus der Tabelle 2 zu sehen ist, für größere $x$ schlechter. Um eine brauchbare Näherung bis $x = 10$ zu erhalten, muß man einen dreigliedrigen Ausdruck von der Form

$$\varphi_3(x) = a_1 e^{-\alpha_1 x} + a_2 e^{-\alpha_2 x} + a_3 e^{-\alpha_3 x}$$

ansetzen. Man geht auf die Weise vor, daß man zunächst die zwei Glieder mit den kleineren Werten von $\alpha$ sucht, die für das Verhalten der Funktion weiter draußen verantwortlich sind. Aus der Bedingung einer möglichst genauen Anschmiegung an die numerisch berechnete Kurve im Intervall $1 \leqq x \leqq 10$ ergeben sich die Werte

$$a_1 = 0{,}255, \quad a_2 = 0{,}581, \quad \alpha_1 = 0{,}246, \quad \alpha_2 = 0{,}947.$$

Die Differenz zwischen dem so gefundenen Ausdruck und $\Phi$, die sich nur in dem Intervall (0,1) bemerkbar macht, läßt sich dann durch eine schnell abklingende $e$-Funktion darstellen. Als endgültiges Resultat erhält man

$$\varphi_3(x) = 0{,}255 \cdot e^{-0{,}246\,x} + 0{,}581 \cdot e^{-0{,}947\,x} + 0{,}164 \cdot e^{-4{,}356\,x}. \tag{6}$$

In der Tabelle sind die Werte aller genannten Funktionen für verschiedene $x$ zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Funktionswerte $\Phi(x)$ nach Fermi und Bush und Caldwell, in den weiteren Spalten finden sich die Werte der Funktionen $\varphi_2$ und $\varphi_3$ sowie der Näherungen von Sommerfeld und Baker bzw. die Abweichungen $\Delta$ dieser Werte

von $\Phi(x)$. Zum Vergleich sind die Werte der Sommerfeldschen Funktion und der Funktion $\varphi_2$ auch für außerhalb ihres Gültigkeitbereiches liegende $x$ angegeben (in kleinerem Druck).

Tabelle 2.

| $x$ | $\Phi$ nach Fermi | $\varphi_2$ | | $\varphi_3$ | | $\varphi$ nach Sommerfeld | | $\varphi$ nach Baker | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\varphi_2(x)$ | $\Delta \cdot 10^3$ | $\varphi_3(x)$ | $\Delta \cdot 10^3$ | $\varphi(x)$ | $\Delta \cdot 10^3$ | $\varphi(x)$ | $\Delta \cdot 10^3$ |
| 0 | 1,000 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 |
| 0,01 | 0,985 | 0,987 | — 2 | 0,987 | — 2 | 0,969 | 26 | 0,985 | 0 |
| 0,03 | 959 | 962 | — 3 | 962 | — 3 | 931 | 28 | 959 | 0 |
| 0,06 | 924 | 927 | — 3 | 926 | — 2 | 886 | 38 | 924 | 0 |
| 0,08 | 902 | 904 | — 2 | 904 | — 2 | 860 | 42 | 902 | 0 |
| 0,1 | 882 | 883 | — 1 | 883 | — 1 | 836 | 46 | 882 | 0 |
| 0,2 | 793 | 791 | 2 | 792 | 1 | 741 | 52 | 793 | 0 |
| 0,3 | 721 | 717 | 4 | 719 | 2 | 667 | 54 | 720 | 1 |
| 0,4 | 660 | 655 | 5 | 658 | 2 | 607 | 53 | 659 | 1 |
| 0,5 | 607 | 603 | 4 | 606 | 1 | 556 | 51 | 606 | 1 |
| 0,6 | 562 | 559 | 3 | 561 | 1 | 514 | 48 | | |
| 0,7 | 521 | 520 | 1 | 522 | — 1 | 475 | 46 | | |
| 0,8 | 485 | 486 | — 1 | 487 | — 2 | 441 | 44 | | |
| 0,9 | 453 | 455 | — 2 | 455 | — 2 | 412 | 41 | | |
| 1,0 | 425 | 428 | — 3 | 427 | — 2 | 385 | 40 | | |
| 1,2 | 375 | 379 | — 4 | 377 | — 2 | 340 | 35 | | |
| 1,4 | 333 | 337 | — 4 | 335 | — 2 | 302 | 31 | | |
| 1,6 | 297 | 300 | — 3 | 300 | — 3 | 271 | 26 | | |
| 1,8 | 268 | 268 | 0 | 270 | — 2 | 244 | 24 | | |
| 2,0 | 244 | 239 | 5 | 243 | 1 | 221 | 23 | | |
| 2,5 | 194 | 180 | 14 | 192 | 2 | 176 | 18 | | |
| 3,0 | 157 | 136 | 21 | 156 | 1 | 143 | 14 | | |
| 3,5 | 130 | 103 | 27 | 129 | 1 | 118 | 12 | | |
| 4,0 | 108 | 078 | 30 | 109 | — 1 | 099 | 9 | | |
| 4,5 | 093 | 059 | 34 | 093 | 0 | 084 | 9 | | |
| 5 | 079 | 044 | 35 | 080 | — 1 | 073 | 6 | | |
| 6 | 059 | 025 | 34 | 060 | — 1 | 055 | 4 | | |
| 7 | 046 | 014 | 32 | 046 | 0 | 043 | 3 | | |
| 8 | 037 | 008 | 29 | 036 | 1 | 034 | 3 | | |
| 9 | 029 | 005 | 24 | 028 | 1 | 028 | 1 | | |
| 10 | 024 | 003 | 21 | 022 | 2 | 023 | 1 | | |

# Eine Bemerkung zur Theorie des elektromagnetischen Feldes.

Von **Felix Joachim v. Wisniewski** in Lazin (Polen).

(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

Es wird in dieser Arbeit untersucht, unter welchen Bedingungen eine elektromagnetische Deformation, die einen definierten und konstanten Raum $\tau_0$ erfüllt, sich gemäß den Sätzen der analytischen Mechanik im Raume bewegen kann. — Es werden auch einige Folgerungen aus dieser Annahme gezogen.

Wenn man mit $p_x\, p_y\, p_z$ die Komponenten des Impulses dieser elektromagnetischen Deformation und mit $u$ seine elektromagnetische Energie bezeichnet, so muß gemäß der Hypothese folgende Relation erfüllt sein:

$$\frac{u}{c} = \sqrt{m_0^2\, c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}. \tag{1}$$

Da die Ruhmasse $m_0$ einer elektromagnetischen Deformation Null ist, so folgt:

$$u/c = p. \tag{1a}$$

Wenn die elektromagnetische Deformation sich gemäß den Sätzen der analytischen Mechanik bewegt, so muß man ihr eine Jacobische Funktion $S$ zuschreiben. Dann ist

$$u = \frac{\partial S}{\partial t}; \quad \vec{p} = -\nabla S. \tag{2}$$

Der Impuls $\vec{p}$ und die Energie $u$ der elektromagnetischen Deformation haben wie bekannt folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} u(t,x,y,z) &= \frac{1}{8\pi}\int_{\tau_0} \{E^2(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta) + H^2(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta)\}\,\mathrm{d}\tau, \\ \vec{p}\,(t,x,y,z) &= \frac{1}{4\pi c}\int_{\tau_0} [\vec{E}\,\vec{H}]\,\mathrm{d}\tau, \qquad\qquad \mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

wo $x, y, z$ die Koordinaten des Mittelpunktes von $\tau_0$ und $E\,(t, x+\xi, y+\eta, z+\zeta)$; $H\,(t, x+\xi, y+\eta, z+\zeta)$ die Intensitäten des elektromagnetischen Feldes im Punkte $x+\xi,\ y+\eta,\ z+\zeta$ im Innern des Raumes $\tau_0$ sind.

Nach (2) folgt:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{8\pi}\int_{\tau_0} (E^2 + H^2)\,\mathrm{d}\tau; \quad \nabla S = -\frac{1}{4\pi c}\int_{\tau_0} [\vec{E}\,\vec{H}]\,\mathrm{d}\tau. \tag{3}$$

Aus (1a) und (2a) erhalten wir:

$$2\int_{\tau_0}[\vec{E}\,\vec{H}]\,\mathrm{d}\tau = \int_{\tau_0}(E^2+H^2)\,\mathrm{d}\tau.$$

Soll diese Relation für jedes beliebige Volumen $\tau_0$ erfüllt sein, so folgt aus der Annahme, daß

$$2[\vec{E}\,\vec{H}] = E^2+H^2$$

und

$$4[\vec{E}\,\vec{H}]^2 = (E^2+H^2)^2. \tag{4}$$

Da

$$[\vec{E}\,\vec{H}]^2 = E^2\cdot H^2 - (\vec{E}\,\vec{H})^2,$$

so ergibt sich aus (1b) die folgende Gleichung:

$$(E^2-H^2)^2 = -4\,(\vec{E}\,\vec{H})^2.$$

Da $E$ und $H$ reelle Größen sind, so kann die oben stehende Relation nur dann erfüllt sein, wenn

$$H^2 = E^2;\quad (\vec{E}\,\vec{H}) = 0$$

ist. Aus der Bedingung (1a) folgt also, daß die absoluten Werte von $H$ und $E$ gleich sind und daß $\vec{H}$ senkrecht zu $E$ steht.

Die Gleichung $(\vec{E}\,\vec{H}) = 0$ ist erfüllt, wenn man

$$\left.\begin{aligned} &E_x = E\alpha;\quad E_y = E\beta;\quad E_z = E\gamma,\\ &H_x = H(\gamma m-\beta n);\quad H_y = H(\alpha n-\gamma l);\quad H_z = H(\beta l-\alpha m)\end{aligned}\right\}\tag{5}$$

setzt, wo

$$l^2+m^2+n^2 = 1;\quad \alpha^2+\beta^2+\gamma^2 = 1.$$

Durch Einführung dieser Ausdrücke von $E$ und $H$ in die Gleichung $H^2 = E^2$ erhalten wir folgende Relation:

$$l\alpha+m\beta+n\gamma = 0. \tag{6}$$

Der Vektor $(l, m, n)$ steht senkrecht auf $\vec{H}$ und $\vec{E}$.

Wenn man in den Ausdrücken von $p_x\ p_y\ p_z$ die Relationen (5) und (6) berücksichtigt, so folgt:

$$p_x = \frac{u}{c}l;\quad p_y = \frac{u}{c}m;\quad p_z = \frac{u}{c}\cdot n, \tag{7}$$

weil

$$u(t,x,y,z) = \frac{1}{4\pi}\int_{\tau_0}E^2(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta)\,\mathrm{d}\tau\qquad(\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\xi,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta)$$

ist.

Aus (1a) und (7) ergibt sich

$$p_x = p \cdot l; \quad p_y = p \cdot m; \quad p_z = p \cdot n. \tag{7a}$$

$l, m, n$ sind die Kosinus der Winkel, welche die Tangente zu der Bewegungskurve des Volumens $\tau_0$ mit den Achsen bildet.

Es folgt also, daß die elektromagnetischen Vektoren $\overset{\rightarrow}{E}$ und $\overset{\rightarrow}{H}$ senkrecht auf der Bewegungskurve des Raumes $\tau_0$ stehen.

Aus (2) und (7a) folgt:

$$-\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial t} \cdot l; \quad -\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial t} \cdot m; \quad -\frac{\partial S}{\partial z} = \frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial t} \cdot n.$$

Durch entsprechende Differentiation nach $x$, $y$, $z$ und nachfolgende Summierung erhalten wir:

$$-\nabla^2 S + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} + \frac{1}{c}\frac{\partial S}{\partial t}\left(\frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 S}{\partial t^2}\left(l\frac{\mathrm{d}\,l}{\mathrm{d}\,t} + m\frac{\mathrm{d}\,m}{\mathrm{d}\,t} + n\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,t}\right) = 0.$$

Da aber

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1,$$

und wie später bewiesen wird

$$\nabla^2 S = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 S}{\partial t^2}$$

ist, so folgt aus der vorstehenden Gleichung die Relation

$$\frac{\partial l}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial y} + \frac{\partial n}{\partial z} = 0, \tag{8}$$

wenn

$$\frac{\partial S}{\partial t} \neq 0$$

ist. Die Gleichung (8) ist insbesondere für die geradlinige Bewegung erfüllt.

Aus den Maxwellschen Gleichungen:

$$\operatorname{div}\overset{\rightarrow}{E} = 0; \quad \operatorname{div}\overset{\rightarrow}{H} = 0,$$

$$\operatorname{rot}\overset{\rightarrow}{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \overset{\rightarrow}{E}}{\partial t}; \quad \operatorname{rot}\overset{\rightarrow}{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \overset{\rightarrow}{H}}{\partial t},$$

folgt wie bekannt die Relation

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{E^2 + H^2}{8\pi}\right\} + \operatorname{div}\frac{[\overset{\rightarrow}{E}\overset{\rightarrow}{H}]}{4\pi c} = 0.$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit dem konstanten Raumelement $\mathrm{d}\tau$ und nachfolgende Summierung über alle Elemente $\mathrm{d}\tau$ des konstanten Raumes $\tau_0$ erhält man:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\int_{\tau_0}\frac{E^2+H^2}{8\pi}\,\mathrm{d}\tau+\operatorname{div}\int_{\tau_0}\frac{[\vec{E}\vec{H}]}{4\pi c}\,\mathrm{d}\tau=0. \tag{9}$$

Mit Berücksichtigung von (2a) nimmt diese Gleichung die Gestalt

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial u}{\partial t}+\operatorname{div}\vec{p}=0 \tag{9a}$$

an, und mit Berücksichtigung von (3) erhalten wir die Gleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 S}{\partial t^2}=\nabla^2 S, \tag{9b}$$

welche die Jacobische Funktion $S$ definiert.

Die Funktion $S$ muß außer der Gleichung (9b) noch die Gleichung

$$\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2=(\nabla S)^2 \tag{1b}$$

erfüllen.

Für $S$ kann man schreiben:

$$S(x,y,z,t)=\int_{\tau_0}s(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta)\,\mathrm{d}\tau.$$

Im Falle der geradlinigen Bewegung läßt sich leicht das elektromagnetische Feld im Innern des Raumes $\tau_0$ durch $s$ ausdrücken.

Wenn die elektromagnetische Deformation sich in der Richtung der $z$-Achse bewegt, so ist es erlaubt zu setzen:

$$H_x=\pm E_y=\pm E;\quad H_y=H_z=E_x=E_z=0.$$

Für $u$ haben wir dann folgende Ausdrücke:

$$u(x,y,z,t)=\frac{\partial}{\partial t}\int_{\tau_0}s(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta)\,\mathrm{d}\tau=\frac{1}{4\pi}\int_{\tau_0}E^2(t,x+\xi,y+\eta,z+\zeta)\,\mathrm{d}\tau.$$

Soll diese Relation für beliebig große Volumina $\tau_0$ erfüllt sein, so folgt:

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\frac{E^2}{4\pi}.$$

Für $E$ erhalten wir dann folgenden Ausdruck:

$$E=\sqrt{4\pi}\cdot\sqrt{\frac{\partial s}{\partial t}}.$$

Wir gehen jetzt zur Lösung der Gleichung:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \nabla^2 S \tag{9b}$$

über. Die Lösung $S$ von (9) muß die Bedingung

$$\frac{\partial S}{\partial t} > 0 \tag{10}$$

erfüllen da $\partial S/\partial t$ gleich der Energie der elektromagnetischen Deformation ist, und muß deshalb positiv sein. Wie leicht zu prüfen ist, hat die Gleichung (9b) folgende zwei Lösungen, welche der Bedingung (10) genügen:

$$S = \frac{\varkappa}{2\pi}\int_{\tau_0}\Big\{\pi\nu\Big[t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big] - \tfrac{1}{4}\sin 4\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big)\Big\}\,\mathrm{d}\tau,$$

$$S' = \frac{\varkappa}{2\pi}\int_{\tau_0}\Big\{\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big) + \tfrac{1}{4}\sin 4\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big)\Big\}\,\mathrm{d}\tau,$$

wo $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta$ ist.

Aus der Lösung $S$ erhalten wir für: $u$, $p_x$, $p_y$, $p_z$ die Ausdrücke:

$$u = \frac{\partial S}{\partial t} = \varkappa\cdot\nu\int_{\tau_0}\sin^2 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big)\,\mathrm{d}\tau.$$

$$p_x = -\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\varkappa\nu}{c}l\cdot\int_{\tau_0}\sin^2 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big)\,\mathrm{d}\tau,$$

. . . . . .

und aus der Lösung $S'$:

$$u' = \frac{\partial S'}{\partial t} = \varkappa\cdot\nu\cdot\int_{\tau_0}\cos^2 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z-\zeta)}{c}\Big)\,\mathrm{d}\tau,$$

$$p_x' = \frac{\partial S'}{\partial x} = \frac{\varkappa\nu}{c}l\cdot\int_{\tau_0}\cos^2 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big)\,\mathrm{d}\tau.$$

. . . . . .

Entsprechend werden die elektrischen Feldstärken:

$$E = \sqrt{4\pi\varkappa\nu}\cdot\sin 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big),$$

$$E' = \sqrt{4\pi\varkappa\nu}\cdot\cos 2\pi\nu\Big(t - \frac{l(x+\xi)+m(y+\eta)+n(z+\zeta)}{c}\Big).$$

Wenn man im Innern des Volumens $\tau_0$ die Felder $E$ und $E'$ in solcher Weise superposiert, daß $\vec{E}$ und $\vec{E'}$ senkrecht aufeinander stehen, so ist die resultierende elektromagnetische Energie $u_0$ gleich der Summe der Energien $u$ und $u'$

$$u_0 = u + u' = \varkappa \cdot \tau_0 \cdot \nu.$$

Die resultierenden Impulskomponenten $p_{0x}\ p_{0y}\ p_{0z}$ sind ebenfalls gleich der Summe der Komponenten $p_x\ p_y\ p_z$ und $p'_x\ p'_y\ p'_z$:

$$p_{x0} = p_x + p'_x = \frac{\varkappa \tau_0}{c} \nu \cdot l; \cdots$$

Dasselbe Resultat erhalten wir durch Superposition der Lösungen $S$ und $S'$.

Aus der Annahme, daß die elektromagnetische Deformation sich gemäß den Sätzen der analytischen Mechanik bewegt, folgt, daß die Energie dieser Deformation proportional ihrer Frequenz ist.

Will man den hier betrachteten Fall als Modell eines Photons ansehen, so ist man genötigt,

$$\varkappa \cdot \tau_0 = h$$

zu setzen.

Dem Photon ist eine elektromagnetische Deformation gleich, welche der Lösung $S + S'$ von (9b) entspricht. Die elektromagnetischen Deformationen, welche den Lösungen $S$ oder $S'$ entsprechen, können als Halbphotone interpretiert werden.

Sind die Dimensionen der elektromagnetischen Deformation klein im Verhältnis zu der Wellenlänge, so folgen für $u$, $p_x$, $p_y$, $p_z$ die nachstehenden Ausdrücke:

$$u = h\nu \sin^2 2\pi\nu\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right),$$

$$p_x = \frac{h\nu}{c} \cdot l \cdot \sin^2 2\pi\nu\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right),$$

. . . . . .

$$u' = h\nu \cos^2 2\pi\nu\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right),$$

$$p'_x = \frac{h\nu}{c} l \cos^2 2\pi\nu\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right)^{1}).$$

---

[1]) $\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right)$ = konstant.

Wenn die Wellenlänge im Verhältnis zu den Dimensionen der Deformation klein ist, so haben wir für $u$, $p_x$ ...

$$u' = u = \tfrac{1}{2} h\nu; \quad p'_x = p_x = \tfrac{1}{2} \frac{h\nu}{c} \cdot l; \quad \ldots$$

Wenn man in der Gleichung (9a) die Impulse und die Energie entsprechend durch die Operatoren

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial y}; \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial z}; \quad \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t}$$

ersetzt, und dann mit einer Funktion $\psi$ multipliziert, so erhalten wir die dem Photon entsprechende Gleichung von Schrödinger:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \nabla^2 \psi.$$

In der hier gegebenen Interpretation des Photons erfüllt die Jacobische Funktion $S$ und die Schrödingersche Funktion $\psi$ dieselbe Gleichung.

Da beide Funktionen verschiedene physikalische Bedeutung haben, so müssen sie als verschiedene Lösungen derselben Gleichung angesetzt werden. Für $\psi$ kann man nach Analogie mit dem Falle des Elektrons die Lösung des folgenden Typus annehmen:

$$\psi = \psi_0(t)\, \psi_r(r)\, \psi_\vartheta(\vartheta)\, \psi_\varrho(\varrho).$$

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

# Flektronenoptische Untersuchungen über die Glühemission von Nickel in Caesiumdampf.

Von **D. Schenk** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1935.)

**Aktivierte Nickelkathoden werden elektronenoptisch beobachtet. Die Aktivierung erfolgt durch Glühen der Kathode in Caesiumdampf. Dabei tritt das Strukturbild auf. Die Emission ist für verschiedene Kristallite in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängig.**

Kingdon und Langmuir[1]) haben die Zunahme der Elektronenemission von Wolfram und Molybdän untersucht, wenn diese Metalle in einer Atmosphäre von Caesiumdampf glühen. In Fig. 1 ist der Emissionsverlauf für Wolfram mit Caesium als Funktion der Temperatur wiedergegeben[2]). Man sieht, daß die Emission bei ungefähr 650° K ein Maximum erreicht.

Die Kurve läßt sich folgendermaßen erklären: Auf der kalten Kathode, die sich in einer Atmosphäre von Caesiumdampf befindet, hat sich eine Schicht Caesium abgesetzt. Wird die Kathode geheizt, so beginnt sie mit ansteigender Temperatur Elektronen zu emittieren, wie es der Richardson-Gleichung entspricht. Gleichzeitig mit dem Temperaturanstieg erfolgt ein allmähliches Abdampfen des auf der Kathode befindlichen Caesiums bis zu einem Gleichgewichtszustand, der durch die Temperatur der Kathode und den Druck des Caesiumdampfes gegeben ist. Nun ist aber die Elektronenemission auch eine Funktion der Fremdatombesetzung, sobald die Schichtdicke in die Größenordnung einer Atomlage kommt. Sie ist nach Langmuir am größten, wenn die Schicht einatomar ist, und zwar ist die Emission dann

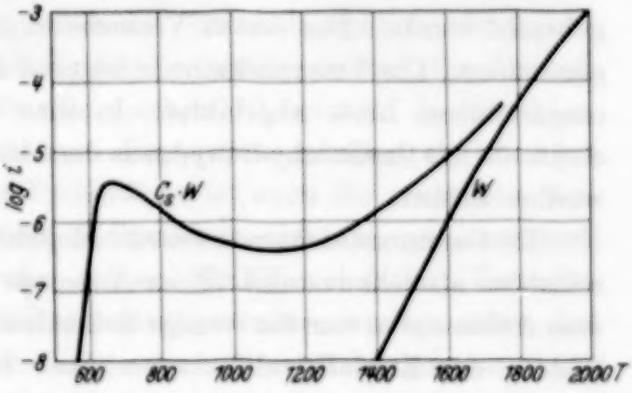



Fig. 1. Emission einer in Caesiumdampf glühenden Wolframkathode.

[1]) K. H. Kingdon u. I. Langmuir, Phys. Rev. **21**, 380, 1923. — [2]) J. A. Becker, ebenda **28**, 341, 1926; siehe auch A. L. Reimann, Thermionic Emission S. 137, London, Chapman and Hall, 1934.

größer als die des Caesiums und die des Wolframs. Die Emissionskurve unserer Kathode wird sich daher von der Kurve des Caesiums zu höheren Emissionswerten hin abheben müssen. Nach Erreichung eines höchsten Wertes sinkt bei weiterer Temperatursteigerung die Emission in stärkerem Maße durch das Wegdampfen der Fremdatome ab, als sie durch die Temperatursteigerung an sich zunimmt, so daß als Überlagerung ein Maximum und anschließend ein abnehmender Emissionsverlauf auftritt. Ein nochmaliger Anstieg mit der Temperatur findet erst wieder statt, wenn fast alle Fremdatome von der Kathode verdampft sind, so daß nun die Emissionskurve unserer Kathode der des Unterlagemetalls folgt.

Aus elektronenoptischen Untersuchungen wissen wir, daß die Emission einer Kathode nicht gleichmäßig erfolgt, sondern daß die einzelnen Kristallite verschieden stark emittieren[1]). Ob dabei die Bedeckung der einzelnen Kristallite gleich ist und wie groß die Bedeckung ist, ist indessen nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit soll elektronenoptisch untersucht werden, wie sich eine in Caesiumdampf glühende Nickelkathode verhält, da es zu hoffen ist, auf diese Weise Aussagen über Fragen der Bedeckung zu erhalten.

*Versuchsrohr an der Pumpe.* Bei den bisherigen elektronenoptischen Untersuchungen über die Emission von Metallflächen mit Fremdatombedeckung erfolgte die Aktivierung meist so, daß das aktive Metall (und zwar Barium) durch Verdampfen von einer Hilfselektrode auf die eigentliche Versuchskathode aus Nickel, die sich auf Zimmertemperatur befand, aufgebracht wurde. Die ersten Versuche mit Caesium wurden ebenso vorgenommen. Die Versuchskathode bestand aus Nickel und wurde mit einer magnetischen Linse abgebildet. In ihrer Nähe befand sich eine Hilfselektrode mit Caesiumhydroxyd, aus dem durch Heizen Caesium freigemacht werden konnte.

Die Caesiumschichten erwiesen sich jedoch im Gegensatz zu den Bariumschichten als sehr instabil. Beim Anheizen der Versuchskathode trat nach dem Aufdampfen nur für wenige Sekunden eine Emission auf, die zur Abbildung der Kristallstruktur ausreichte. Daher wurde die Hilfselektrode dauernd geheizt, so daß immer eine genügende Nachlieferung erfolgte. Jetzt konnten die Strukturbilder in ähnlicher Weise als Dauerbilder erhalten werden wie bei Barium, so daß auch photographische Aufnahmen möglich waren.

Nach diesen Vorversuchen wurde die endgültige Versuchsanordnung gebaut, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Es ist $K$ die zu untersuchende

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Phys. ZS. **33**, 898, 1932; D. Schenk, Ann. d. Phys. (5) **23**, 240, 1935.

Kathode aus Nickel. Vor ihr befindet sich die bandförmige Hilfselektrode *B*, die Kathodenpotential besitzt und durch elektrischen Strom geheizt werden kann. Diese Elektrode ist so angebracht, daß keine Störung des elektronenoptischen Strahlenganges stattfindet. Die Abbildung erfolgt wieder mit einer magnetischen Linse.

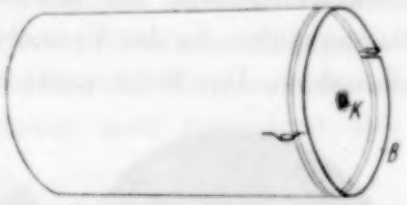


Fig. 2. Versuchsanordnung der Kathode *K* und Hilfselektrode *B*.

Eine Beobachtung ging so vor sich: Nach genügendem Evakuieren wurde die Caesiumhilfselektrode auf etwa 350° geheizt und dann die Temperatur der eigentlichen Versuchskathode variiert. Wenn sich keine Emission ergab, erfolgte eine weitere Steigerung der Heizung der Caesiumelektrode auf etwa 400° C. Dann wurde wieder eine Temperaturvariation der Versuchskathode vorgenommen, wobei meist Emission erhalten wurde[1]).

In Fig. 3 ist das elektronenoptische Strukturbild einer Nickelkathode bei verschiedenen Heiztemperaturen wiedergegeben, während die Temperatur der Hilfselektrode konstant blieb. Das Bild wird mit zunehmender Temperatur und zunehmender Gesamtemission deutlicher, erreicht ein Optimum bei etwa 520° C und verschwindet dann wieder mit dem Absinken der Emission. Geht man den umgekehrten Weg, d. h. verringert man die Temperatur von etwa 700° ab, so ergeben sich die gleichen Bilder in umgekehrter Reihenfolge.

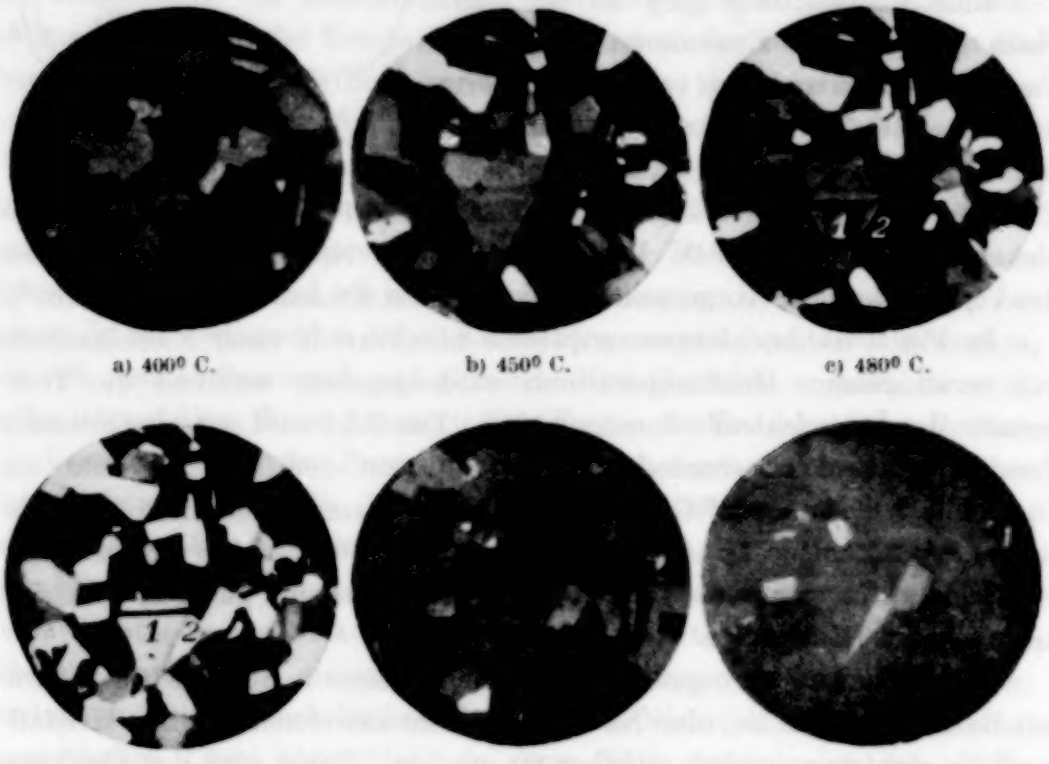
Die Versuche haben gezeigt, daß es mit Cäsium in ähnlicher Weise wie mit Barium möglich ist, eine Nickelkathode zu aktivieren und ihre Kristallstruktur elektronenoptisch sichtbar zu machen. Dabei wird das Strukturbild bei einer um rund 500° C tieferen Temperatur erhalten als bei Aktivierung mit Barium. Mit dieser Feststellung ist auch die praktische Verwendbarkeit der elektronenoptischen Strukturuntersuchungen erweitert.

*Abgeschmolzenes Versuchsrohr.* Um ähnlich einfache Versuchsbedingungen wie Kingdon und Langmuir zu haben, wurden neben den beschriebenen Versuchen an der Pumpe auch Untersuchungen an einem abgeschmolzenen Rohr durchgeführt, in dem eine konstante Caesiumdampfatmosphäre herrschte.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 50 cm langen Glasrohr von 7,5 cm Durchmesser. Die Anode wurde durch Versilberung der Innen-

[1]) Wird die Caesiumhilfselektrode sehr stark bis auf helle Rotglut geheizt, so sendet auch sie in starkem Maße Elektronen aus, was die Abbildung der eigentlichen Versuchskathode stört. Im allgemeinen genügt es, wenn die Hilfselektrode eine Temperatur zwischen 400 bis 600° hat.

wand gebildet. An dem einen Ende des Rohres war eine ebene Glasplatte aufgeschmolzen, auf der sich der Leuchtschirm befand. Am anderen Ende des Rohres war in der üblichen Weise eine Nickelkathode mit Thermoelement eingebaut. Die Abbildung erfolgte wieder durch eine übergeschobene Magnetspule. An das Versuchsgefäß war eine Ampulle mit Caesium angeschmolzen. Das Rohr wurde längere Zeit an der Pumpe ausgeheizt. Nach




a) 400° C. b) 450° C. c) 480° C.

d) 520° C. e) 580° C. f) 630° C.

Fig. 3. Elektronenoptisches Strukturbild einer in Caesiumdampf glühenden Nickelkathode bei verschiedener Temperatur.

dem Abschmelzen wurde die Caesiumampulle zertrümmert, so daß sich in dem Rohr der der Zimmertemperatur entsprechende Caesiumdampfdruck einstellte. Danach konnte das Strukturbild der Nickelkathode auf dem Leuchtschirm erzeugt und in der gleichen Weise untersucht werden, wie es schon bei der ersten Anordnung beschrieben wurde.

Das Emissionsmaximum trat bei einer Temperatur der Nickelkathode von rund 400° C auf. Das ist die gleiche Temperatur, die Kingdon und Langmuir bei Wolfram fanden (vgl. Fig. 1). Auch die spezifischen Gesamt-Emissionsströme lagen in der gleichen Größenordnung.

Die Untersuchungen am abgeschmolzenen Rohr stehen mit denen des vorigen Abschnitts weitgehend in Übereinstimmung. Es ergibt sich wieder, daß das Maximum der Emission und das Maximum des Bildkontrastes bei

derselben Temperatur liegen. Daß dabei diese Temperatur beim abgeschmolzenen Rohr tiefer liegt, deutet darauf hin, daß hier das Caesium einen geringeren Dampfdruck hatte.

*Weitere Diskussion der Versuche.* Das Auftreten eines Emissionsmaximums bei steigender Temperatur ist nach den Arbeiten von Kingdon und Langmuir bekannt. Ebenso war das Auftreten des Strukturbildes zu erwarten. Dagegen bedarf folgende Erscheinung noch besonderer Betrachtung:

Die Aufnahmen der Fig. 3, die die Nickelkathode bei verschiedener Temperatur zeigen, wobei die Hilfselektrode immer gleiche Temperatur hat, lassen erkennen, daß Kristallite zu finden sind, die das Verhältnis ihrer Helligkeitswerte zueinander umkehren. Diese Erscheinung zeigt sich besonders bei den beiden Aufnahmen *c* und *d* der Fig. 3. Hier sind es die mit Nr. 1 und 2 angezeigten Kristallite, deren Kontraste sich relativ zueinander ändern. Diese Beobachtung läßt sich so deuten, daß die Emissionskurven der beiden verglichenen Kristallite 1 und 2 ihr Emissionsmaximum bei verschiedener Temperatur erreichen, wie es schematisch in Fig. 4 dargestellt ist. Wenn wir von kleinen Temperaturen beginnend die Kathodentemperatur allmählich erhöhen, werden die Unterschiede in der Emission der einzelnen Kristallite, die zunächst praktisch Null sind, sich mehr und mehr herausbilden müssen, bis für die betrachteten Kristallite kurz vor Erreichung des Emissionsmaximums der maximale Emissionsunterschied auftritt. In dem Punkt, wo sich die Emissionskurven der beiden Kristallite schneiden, haben sie gleiche Intensität und somit gleiche Emission. Bei weiter steigender Temperatur vergrößern sich die Kontrastunterschiede wieder — jetzt aber mit umgekehrtem Vorzeichen —, um mit Annäherung der Emissionskurven unserer beiden Kristallite aneinander allmählich wieder zu verschwinden.

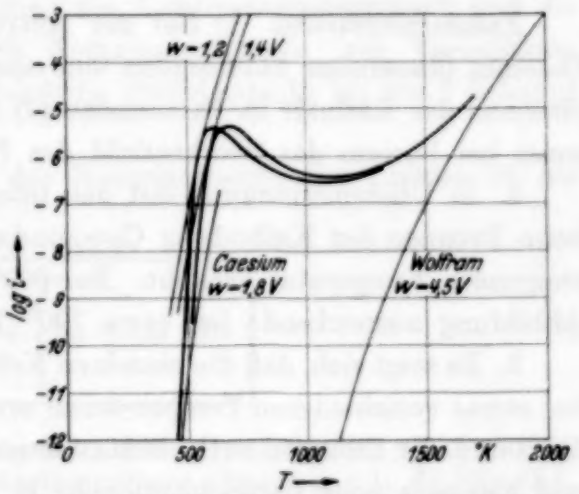



Fig. 4. Emissionsverlauf für zwei verschiedene Kristallite (schematisch!).

Aus der Erweiterung dieser Betrachtung auf viele Kristallite folgt ferner die bereits erwähnte Beobachtung, daß das Emissionsmaximum mit dem Kontrastmaximum zusammenfällt.

Zur Deutung der in Fig. 4 gezeigten Emissionskurven von Kristalliten, aus denen wir unsere Beobachtung ableiten konnten, wird man annehmen, daß die Bedeckung der einzelnen Kristallite mit Caesium nicht gleichartig erfolgt.

Daß die Verschiedenartigkeit der Bedeckung der Kristallite bei diesen Fragen zu berücksichtigen ist, zeigt sich besonders deutlich, wenn man die gleiche Nickelkathode einmal mit Caesium und dann mit Barium aktiviert.

a) Mit Barium aktiviert. b) Mit Caesium aktiviert.

Fig. 5. Elektronenoptisches Strukturbild einer Nickelkathode. $V = 12$fach.

In Fig. 5 ist das Caesiumbild bei einer Temperatur von etwa $500^0$ C aufgenommen, während dem Bariumbild etwa $1000^0$ zuzuordnen sind. Es zeigt sich, daß im Falle der Caesiumaktivierung mehr Einzelheiten der Kristallstruktur heraustreten als bei Barium.

*Zusammenfassung.* 1. Bei der Aktivierung einer Nickelkathode mit Caesium (dauerndes Aufdampfen von einer Caesiumoxydkathode aus oder Brennen der Kathode in Caesiumdampf) zeigt sich in ähnlicher Weise wie sonst bei Barium das Strukturbild des Nickels.

2. In Übereinstimmung mit den integralen Emissionsmessungen wird beim Brennen der Kathode in Caesiumdampf ein Emissionsmaximum mit steigender Temperatur erreicht. Bei $600^0$ K ist die Emission bereits zur Abbildung ausreichend; bei etwa $700^0$ K liegt das Emissionsmaximum.

3. Es zeigt sich, daß die einzelnen Kristallite dieses Emissionsmaximum bei etwas verschiedenen Temperaturen erreichen, so daß erstens nahe dem Maximum der Emission auch ein Maximum des Bildkontraktes vorhanden ist und zweitens eine Vorzeichenumkehr in der Helligkeit zweier Kristallite zueinander stattfindet.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium des AEG. Forschungs-Instituts im Sommer 1935 durchgeführt.

*Berlin-Reinickendorf*, den 11. Dezember 1935.

# Lichtquant und Neutrino.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 4. Januar 1936.)

**Der früher aufgedeckte Zusammenhang zwischen Lichtquanten und Neutrinos erfährt eine Vertiefung und Vervollständigung durch die Feststellung zweier verschiedener Arten von Neutrinos, analog dem negativen und positiven Elektron. Dadurch erfahren die von Kronig aus der Theorie des Verfassers abgeleiteten Resultate eine sehr anschauliche Deutung. Auch kann gezeigt werden, daß ein *schwarzes Lichtfeld* nicht nur durch ein schwarzes Neutrinofeld, sondern auch durch allgemeinere (thermodynamisch stationäre) Neutrinofelder realisiert werden kann. — Die Arbeit beschränkt sich auf den *eindimensionalen* Strahlungshohlraum; der dreidimensionale Fall soll später behandelt werden.**

*§ 1. Einleitung.* Der Zweck der vorliegenden Note ist eine wesentlich vertiefte Darstellung der „Neutrinotheorie des Lichtes", welche kürzlich dargelegt wurde[1]), und welche durch Untersuchungen Kronigs[2]) entscheidend gefördert worden ist. Wir legen hier vorläufig einen *eindimensionalen* Strahlungshohlraum unseren Betrachtungen zugrunde, um gewisse Komplikationen zu vermeiden, welche mit den zunächst zu klärenden Fragen nicht unmittelbar zu tun haben. Die Untersuchung des dreidimensionalen Falles wird nachfolgen. Die Tendenz unserer Überlegungen ist eine radikale Beseitigung des Lichtquantenbegriffes[3]) und die Deutung der Lichtprozesse durch Neutrinowirkungen; zur Vermeidung von Wiederholungen sei der anschauliche Grundgedanke als aus I bekannt vorausgesetzt.

Das eigentliche Fundament der Neutrinotheorie des Lichtes ist die in I aufgestellte Beziehung:

$$b_\nu = \frac{i}{\sqrt{|\nu|}} \int_{-\infty}^{+\infty} a_\omega \, c_{\nu-\omega} \, \mathrm{d}\omega, \tag{1}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **93**, 464, 1935. (Im folgenden als I zitiert.) Eine wichtige Anregung für die Aufstellung dieser Theorie gab L. de Broglie, (vgl. L. de Broglie u. J. Winter, C. R. **199**, 813, 1934 und die dort zitierten Arbeiten), dessen Auffassungsweise jedoch mit der hier vertretenen Theorie nicht vereinbar ist. — [2]) R. de L. Kronig, Physica **2**, 491, 854, 965, 1935. Vgl. ferner O. Scherzer, ZS. f. Phys. **97**, 725, 1935. — [3]) Abweichend von der Theorie von de Broglie u. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **92**, 337, 1934, welche das Lichtquant als reales Gebilde, bestehend aus zwei Neutrinos gleicher Energie, annimmt.

welche aus Fourier-Koeffizienten $a_\nu$, $c_\nu$, welche den für die Fermi-Statistik charakteristischen Multiplikationsgesetzen[1]) genügen, Bosesche Fourierkoeffizienten $b_\nu$ herleitet.

Kronig hat in einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung[2]) den in I noch fehlenden Nachweis erbringen können, daß gemäß (1) tatsächlich ein *lorentzinvarianter* Zusammenhang hergestellt werden kann zwischen dem den Maxwellschen Gleichungen genügenden Felde $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und dem der (Diracschen) Neutrinowellengleichung gehorchenden Spinorfeld[3]) $\psi_1$, $\psi_2$, $\psi_3$, $\psi_4$, und zwar mit korrekter Berücksichtigung der notwendigen Anwendung der Diracschen Löcheridee auf die Neutrinos.

Zur Fundamentalformel (1) leiteten uns in I thermodynamische Erwägungen, für welche die folgende Identität wesentlich war. Für $|y| < 1$ ist:

$$\sum_{r=-\infty}^{+\infty} \frac{y^{r+1}}{(1+y^{r+1})(1+y^r)} = \frac{y}{1-y}; \quad |y| < 1. \tag{2}$$

Mit der in I gegebenen Beweismethode kann man aber auch die etwas allgemeinere Identität

$$\sum_{r=-\infty}^{+\infty} \frac{a\,y^{r+1}}{(1+a\,y^{r+1})(1+a\,y^r)} = \frac{y}{1-y}; \quad |y| < 1, \tag{3}$$

erhalten, und diese scheinbar geringfügige Verallgemeinerung erweist sich als physikalisch sehr bedeutungsvoll. Sie ermöglicht eine Vertiefung der thermodynamischen Erwägungen aus I in folgendem Sinne:

*§ 2. Neutrinoladung.* Wir nehmen *zwei Arten* von Neutrinos an, sagen wir „positive" und „negative", und behaupten, daß bei jedem Lichtprozeß die *Differenz der Anzahlen positiver und negativer Neutrinos ungeändert* bleibt. Diese zunächst nur thermodynamisch — aus (3) — erschlossene Feststellung ist nun tatsächlich eine zwangsläufige *Folgerung aus der Fundamentalformel* (1). Das ist zu erkennen im Anschluß an die von Kronig (a. a. O.) ausgeführte Untersuchung der Beziehung (1); Kronigs in abstrakterer Form ausgesprochene Resultate finden damit eine sehr anschauliche Deutung.

Kronig hat nämlich eine Hermitesche Matrixgröße $B$ gefunden, welche mit allen $b_\nu$ *vertauschbar* ist, also eine *bei allen Lichtprozessen ungeändert* bleibende Größe darstellt. Die *Eigenwerte* von $B$ bilden eine *äquidistante Reihe* mit dem Abstand 1.

---

[1]) P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928. — [2]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung. — [3]) Zur Rechtfertigung einer Beiseitelassung dieser von Kronig jetzt geklärten Frage wurde in I darauf hingewiesen, daß de Broglie bereits einen Zusammenhang zwischen Maxwell-Gleichungen und Diracscher Neutrinogleichung herzustellen versucht hat. Diese Versuche sind jedoch mit (1) und dem Kronigschen Resultat nicht im Einklang.

Ferner gilt die Kronigsche *Beziehung*

$$W = E - \frac{hc}{4} \cdot \frac{B^2}{V} \geqq 0, \tag{4}$$

in welcher $E$ die *Gesamtenergie* des Neutrinofeldes, $V$ das „Volumen" (Länge) des eindimensionalen Hohlraumes und $W$ *der als elektromagnetische Energie in Erscheinung tretende Anteil von* $E$ ist[1]). Für $B^2 = 0$ ist also $W = E$: wir haben ein *„reines Lichtfeld"*; es gibt aber auch den Fall $W = 0$: ein *„reines Neutrinofeld"*.

Diese Kronigschen Resultate erhalten nun einen anschaulichen Sinn, wenn man folgendes überlegt. Aus den $a_\nu, c_\nu$ können wir die neuen, aber *ebenfalls* den Amplituden-Multiplikationsgesetzen für *Fermi-Statistik* gehorchenden Größen

$$\begin{aligned} a_\nu^{(+)} &= \frac{a_\nu + i c_\nu}{\sqrt{2}}, \\ a_\nu^{(-)} &= \frac{a_\nu - i c_\nu}{\sqrt{2}} \end{aligned} \tag{5}$$

bilden. Dann sind

$$N^{(+)} = \frac{V}{c} \int_0^\infty a_{-\nu}^{(+)} a_\nu^{(+)} \, \mathrm{d}\nu; \qquad N^{(-)} = \frac{V}{c} \int_0^\infty a_{-\nu}^{(-)} a_\nu^{(-)} \, \mathrm{d}\nu \tag{6}$$

die Gesamtzahlen der vorhandenen positiven bzw. negativen Neutrinos; und die von Kronig eingeführte Matrix ist:

$$B = N^{(+)} - N^{(-)}. \tag{7}$$

Die somit eingeführten beiden Arten von Neutrinos dürften vermutlich in der relativistischen Formulierung den „Neutrinos positiver Energie" und „Neutrinolöchern" entsprechen — das muß sich nach Kronigs erwähnter Untersuchung der relativistischen Invarianz von (1) entscheiden lassen.

Die festgestellte Unveränderlichkeit von $N^{(+)} - N^{(-)}$ bei Lichtprozessen *verengert* die Analogie von Neutrino und Elektron: es liegt nahe, $B$ als eine *„Ladung"* des Neutrinofeldes zu bezeichnen, oder etwa als *„Neutrinoladung"* zur Unterscheidung von der gewöhnlich *elektrischen*

[1]) Bei Kronig heißt (4) infolge etwas anderer Normierung der benutzten Größen:

$$W = E - \tfrac{1}{2} B^2 + \tfrac{1}{4}.$$

Ladung. Dem hier festgestellten neuen *„Erhaltungsgesetz der Neutrinoladung"* kommt vielleicht eine ähnlich universelle Bedeutung zu, wie dem Erhaltungsgesetz der elektrischen Ladung: in bezug auf die *β-Prozesse* wird man überzeugt sein dürfen, daß auch hier die Neutrinoladung konstant bleibt, sofern man auch dem *Neutron* eine Neutrinoladung $\pm 1$ zuschreibt. Das Vorzeichen der Neutrionladung des Neutrons dürfte dabei maßgebend sein für das Vorzeichen des Quotienten von magnetischem und mechanischem Spinmoment[1]).

Offensichtlich erhält auch die aus der Neutrinotheorie des Lichtes resultierende *Analogie von γ- und β-Strahlung*[2]) durch das Erhaltungsgesetz der Neutrinoladung eine neue Verschärfung. —

Im folgenden betrachten wir die Neutrinotheorie des Lichtes *nur* vom thermodynamisch-statistischen Standpunkt aus, und zwar soll diese Betrachtung ganz unabhängig von der Grundgleichung (1) und den obigen Ausführungen durchgeführt werden, so daß auch ein an Matrizen nicht gewöhnter Leser alles Folgende prüfen kann. Hervorgehoben sei aber noch einmal, daß die im folgenden zum Teil induktiv begründeten Aufstellungen durchweg aus (1) zu deduzieren sind.

Als bekannt vorausgesetzt werden im folgenden lediglich einige die statistische Kinetik der Elementarprozesse und das thermodynamische Gleichgewicht bei *Fermi-Statistik* betreffende Formeln[3]).

*§ 3. Reine Lichtfelder.* Nach der bisherigen Theorie ist für einen eindimensionalen „Hohlraum" die Strahlungsdichte $\varrho_\nu$ des schwarzen Lichtes gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \varrho_\nu &= 2 \cdot \frac{h\nu}{2c} \cdot n_\nu = h \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot n_\nu, \\ n_\nu &= \frac{y}{1-y}; \quad y = e^{-\frac{h\nu}{kT}} < 1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Haben wir nun *schwarze Neutrinostrahlung* in unserem Hohlraum, so besitzt diese analog zu (1) eine Neutrinostrahlungsdichte

$$\left.\begin{aligned} \sigma_\nu &= 4 \cdot \frac{h\nu}{2c} \cdot m_\nu = 2h \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot m_\nu, \\ m_\nu &= \frac{y}{1+y}; \quad y = e^{-\frac{h\nu}{kT}} < 1. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Der Unterschied der Faktoren 2 und 4 in (1), (2) rührt davon her, daß ein Zustand vorgegebenen Impulses das statistische Gewicht 2 beim

[1]) Vgl. die Schlußbemerkung in P. Jordan, Naturwissensch. (im Erscheinen). — [2]) P. Jordan, ZS. f. Phys. (im Erscheinen). — [3]) Alle zubenutzenden Formeln sind ausführlich besprochen z. B. in meinem Buche: Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933.

Lichtquant und 4 beim Neutrino hat — sofern wir für das letztere eine *vierkomponentige Wellenfunktion* $\psi_k$ annehmen[1]).

Die Gesamtstrahlungsdichte — sie ist im eindimensionalen Falle proportional mit $T^2$ — ergibt sich *für beide Fälle gleich*:

$$u = \int_0^\infty \varrho_\nu \, \mathrm{d}\nu; \qquad v = \int_0^\infty \sigma_\nu \, \mathrm{d}\nu \tag{10}$$

ergibt nach (8), (9):

$$u = v = \frac{k^2 T^2}{hc}\left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots\right) = \frac{\pi^2 k^2 T^2}{6 hc}. \tag{11}$$

(In I war gezeigt, daß im *dreidimensionalen* Hohlraum hingegen $u < v$ ist.)

Wir machen nun die Hypothese, daß der mit schwarzem Licht und der mit schwarzer Neutrinostrahlung gefüllte (eindimensionale!) Hohlraum schlechtweg *dasselbe* sind: die bislang als Absorption eines „Lichtquants" durch ein Atom aufgefaßten Elementarprozesse müssen dann in Wahrheit Prozesse mit *zwei* beteiligten *Neutrinos* sein.

Wir werden hernach *zwei Arten* Neutrinos unterscheiden, und demgemäß

$$\left.\begin{aligned} \sigma_\nu &= \sigma_\nu^{(+)} + \sigma_\nu^{(-)}, \\ \sigma_\nu^{(+)} &= \frac{h}{\lambda} m_\nu^{(+)}; \qquad \sigma_\nu^{(-)} = \frac{h}{\lambda} m_\nu^{(-)} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

unterscheiden. Zunächst aber nehmen wir *Übereinstimmung* der beiden Neutrinostrahlungsdichten an:

$$m_\nu^{(+)} = m_\nu^{(-)} = m_\nu; \tag{13}$$

jedoch wollen wir uns keineswegs auf den *schwarzen* Fall $m_\nu = \dfrac{y}{1+y}$ beschränken, sondern $m_\nu$ als *beliebige* Funktion von $\nu$ ansetzen.

Die *Absorption* eines „Lichtquants $h\nu$" durch ein Atom muß dann also eine Wahrscheinlichkeit haben, die proportional mit einem Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} w = &\int_0^1 m_{\alpha\nu}\, m_{\nu-\alpha\nu} \cdot g(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \\ &+ \int_0^\infty m_{\nu+\alpha\nu}[1 - m_{\alpha\nu}] \cdot G(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

ist. Natürlich können dabei an Stelle der beiden Integrale auch diskrete Summen in Betracht kommen (diese Bemerkung ist von Bedeutung für den

[1]) In I war ein zunächst unbestimmtes $K$ statt 4 eingeführt worden, in Rücksicht auf die von de Broglie vertretene Einführung einer Neutrinowellenfunktion mit $K = 16$ Komponenten. Diese Annahme soll jetzt jedoch ausgeschaltet werden.

*dreidimensionalen* Hohlraum); doch könnte dies formal durch Diracsche $\delta$-Funktionen in (14) berücksichtigt werden.

Der *inverse* Emissionsprozeß hat dann eine Häufigkeit proportional zu

$$\left.\begin{aligned} w' = & \int_0^1 [1 - m_{\alpha\nu}][1 - m_{\nu-\alpha\nu}] \cdot g(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha \\ & + \int_0^\infty [1 - m_{\nu+\alpha\nu}]\, m_{\alpha\nu} \cdot G(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{14'}$$

Nun ist nach der *Lichtquantentheorie* die Wahrscheinlichkeit (14), wenn wir den darin enthaltenen Proportionalitätsfaktor entsprechend festlegen, *gleich* $n_\nu$ und die Wahrscheinlichkeit (14') ist entsprechend *gleich* $1 + n_\nu$; es muß also folgende Beziehung gelten:

$$\left.\begin{aligned} & w = n_\nu; \quad w' = 1 + n_\nu; \\ & w' - w = 1. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Ausrechnung von (15) mit (14), (14') ergibt aber

$$\int_0^1 g(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha = 1, \tag{16}$$

und

$$\left.\begin{aligned} 0 = & -\int_0^1 \{m_{\alpha\nu} + m_{\nu-\alpha\nu}\} \cdot g(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha, \\ & + \int_0^\infty \{m_{\nu+\alpha\nu} - m_{\alpha\nu}\} \cdot G(\alpha)\, \mathrm{d}\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Nun kann man von vornherein $g(1 - \alpha) = g(\alpha)$ nehmen; dann bedeutet (17) offenbar: $G(\alpha)$ ist in $\alpha$ *periodisch* mit der Periode 1; und $g(\alpha) = \frac{1}{2} G(\alpha)$.

Die einfachste Lösung — und diejenige, die wir für den eindimensionalen Hohlraum tatsächlich brauchen — ist also

$$g(\alpha) = 1; \quad G(\alpha) = 2; \tag{18}$$

so daß wir als Ergebnis

$$n_\nu = \int_0^1 m_{\alpha\nu}\, m_{\nu-\alpha\nu} \cdot \mathrm{d}\alpha + 2 \int_0^\infty m_{\nu+\alpha\nu} [1 - m_{\alpha\nu}] \cdot \mathrm{d}\alpha \tag{19}$$

bekommen. Tatsächlich erhalten wir nach dieser Formel (19) insbesondere für ein *schwarzes* Neutrinofeld $m_\nu = \dfrac{y}{1+y}$ auch ein *schwarzes* Lichtfeld $n_\nu = \dfrac{y}{1-y}$; das folgt wegen der Identität (2), die zu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^{\alpha+1}}{(1 + y^{\alpha+1})(1 + y^\alpha)}\, \mathrm{d}\alpha = \frac{y}{1-y} \tag{20}$$

führt.

Wir behaupten ferner: Auch bei *beliebigem* $m_\alpha$ ergibt sich stets ein *reines Lichtfeld*. Man berechne nämlich:

$$u = \frac{h}{c}\int_0^\infty \nu\, n_\nu \cdot \mathrm{d}\nu; \quad v = \frac{2h}{c}\int_0^\infty \nu\, m_\nu \cdot \mathrm{d}\nu. \tag{21}$$

Nach (19) wird

$$\frac{uc}{h} = \int_0^\infty \nu\,\mathrm{d}\nu \int_0^\infty m_{\alpha\nu}\, m_{\nu-\alpha\nu}\,\mathrm{d}\alpha + 2\int_0^\infty \nu\,\mathrm{d}\nu \cdot \int_0^\infty m_{\nu+\alpha\nu}[1 - m_{\alpha\nu}]\,\mathrm{d}\alpha$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}\nu \cdot \int_0^\nu m_\omega\, m_{\nu-\omega}\,\mathrm{d}\omega + 2\int_0^\infty \mathrm{d}\nu \cdot \int_0^\infty m_{\nu+\omega}\,\mathrm{d}\omega - 2\int_0^\infty \mathrm{d}\nu \int_0^\infty m_{\nu+\omega}\, m_\omega\,\mathrm{d}\omega.$$

Hier heben sich die in $m$ quadratischen Teile fort; und es bleibt übrig:

$$\left.\begin{aligned} \frac{uc}{h} &= 2\int_0^\infty \nu\, m_\nu \cdot \mathrm{d}\nu = \frac{vc}{h}, \\ u &= v. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

*Die Übereinstimmung* (13) *gibt also stets ein reines Lichtfeld.* Jedoch ist (13) nur eine hinreichende, *keineswegs* aber eine *notwendige* Bedingung für ein reines Lichtfeld.

*§ 4. Stationäres Neutrinofeld.* Wenn unser Hohlraum eine gewisse von Null verschiedene Neutrinoladung $B$ enthält, so kann durch Lichtprozesse niemals ein *schwarzes Neutrinofeld* $m_\nu^{(+)} = m_\nu^{(-)} = \dfrac{y}{1+y}$ hergestellt werden. Es erhebt sich die Frage, wieso trotzdem ein *schwarzes Lichtfeld* $n_\nu = \dfrac{1}{1-y}$ hergestellt wird.

Bei vorgegebenem Werte der Differenz $N^{(+)} - N^{(-)}$ erreicht das Neutrinofeld maximale Entropie bei der Verteilung[1])

$$\left.\begin{aligned} m_\nu^{(+)} &= \frac{ay}{1+ay}, \\ m_\nu^{(-)} &= \frac{\dfrac{y}{a}}{1+\dfrac{y}{a}}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

[1]) Vgl. S. 101, Formel (14) des oben zitierten Buches; oder auch: P. Jordan, ZS. f. Phys. **41**, 711, 1927.

Nun werden wir (19) bei $m_\nu^{(+)} \neq m_\nu^{(-)}$ zu ersetzen haben durch

$$\boxed{n_\nu = \int_0^1 m_{\alpha\nu}^{(+)}\, m_{\nu-\alpha\nu}^{(-)}\, \mathrm{d}\alpha + \int_0^\infty \{m_{\nu+\alpha\nu}^{(+)}[1-m_{\alpha\nu}^{(+)}] + m_{\nu+\alpha\nu}^{(-)}[1-m_{\alpha\nu}^{(-)}]\}\,\mathrm{d}\alpha.} \tag{24}$$

Setzen wir hierin die thermodynamisch stationäre Verteilung (23) ein, so ergibt sich in der Tat für das Lichtfeld wieder die Plancksche Formel $n_\nu = \dfrac{y}{1-y}$. Das folgt, wie leicht zu überlegen, aus der Identität (3) bzw.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a\, y^{a+1}}{(1+a\, y^{a+1})\,(1+a\, y^{a})}\,\mathrm{d}\alpha = \frac{y}{1-y}. \tag{25}$$

*§ 5. Reines Neutrinofeld.* Wenn bei $N^{(+)} > N^{(-)}$ die Temperatur $T$ des in § 3 besprochenen stationären Neutrinofeldes auf den absoluten Nullpunkt $T = 0$ heruntergeht, haben wir, wenn $\varepsilon$ die *maximale* vorkommende Neutrinoenergie ist,

$$\left.\begin{aligned} m_\nu^{(+)} &= \begin{cases} 1 & \text{für } h\nu < \varepsilon, \\ 0 & \text{für } h\nu > \varepsilon, \end{cases} \\ m_\nu^{(-)} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

*Aus diesem Neutrinofelde kann*, obwohl es eine beliebig große Energie enthalten mag, offenbar *kein Atom ein „Lichtquant" absorbieren*. Dies also ist das *„reine Neutrinofeld"*.

Es besteht aber bezüglich der reinen Neutrinofelder ein wichtiger Unterschied zwischen dem *eindimensionalen* und dem (mehrdimensionalen, insbesondere) *dreidimensionalen* Hohlraum: *Nur* im eindimensionalen Falle ist das reine Neutrinofeld ein extremer, seltener Ausnahmefall.

Für einen vorgegebenen Wert von $B = N^{(+)} - N^{(-)}$ hat das zugehörige *reine* Neutrinofeld die Energie

$$E = \frac{h\,c}{4\,V}\,B^2. \tag{27}$$

Folglich gilt *allgemein* die Ungleichung

$$E \geqq \frac{h\,c}{4\,V}\,B^2, \tag{28}$$

entsprechend (4).

*§ 6. Der allgemeine Fall.* Mit der Aufstellung der Gleichung (24) ist die Frage nach dem Zusammenhang von $n_\nu$ mit $m_\nu^{(+)}$, $m_\nu^{(-)}$ ganz allgemein beantwortet worden. Es bleibt jedoch noch zu zeigen, daß die Gesamt-

energie $W = uV$ des Lichtfeldes nach (24) niemals größer als die Gesamtenergie $E = vV$ des Neutrinofeldes werden kann — denn anderenfalls könnte die vorgetragene Theorie nicht richtig sein. Wir beweisen zu diesem Zwecke die *Kronigsche Relation* (4).

Ähnlich, wie in § 2, wird zunächst

$$\frac{(v-u)\,h}{c} = -\int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu \cdot \int_0^\nu m_\omega^{(+)}\, m_{\nu-\omega}^{(-)}\,\mathrm{d}\,\omega + \int_0^\infty \int_0^\infty \{m_{\nu+\omega}^{(+)}\, m_\omega^{(+)} + m_{\nu+\omega}^{(-)}\, m_\omega^{(-)}\}\,\mathrm{d}\,\omega\,\mathrm{d}\,\nu;$$

ferner ist

$$\frac{c^2 B^2}{V^2} = \int_0^\infty \int_0^\infty \mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,\mu\,\{m_\nu^{(+)}\, m_\mu^{(+)} + m_\nu^{(-)}\, m_\mu^{(-)} - 2\, m_\nu^{(+)}\, m_\mu^{(-)}\}.$$

Daraus ist aber in der Tat die Beziehung

$$W = E - \frac{hc}{4V} B^2 \tag{29}$$

zu entnehmen. Ein *reines Lichtfeld* ergibt sich also *dann und nur dann*, wenn die *gesamte* Neutrinoladung *verschwindet*.

*§ 7.* Es verbleibt endlich noch die Frage, welche Verteilung $m_\nu^{(+)}$, $m_\nu^{(-)}$ zu vorgegebenem $n_\nu$ (z. B. etwa zu *monochromatischem* Licht) gehört: man kann übrigens nicht von vornherein ganz sicher sein, daß *jede* Verteilung $n_\nu$ durch (24) darstellbar ist — da nicht (24), sondern (1) die Grundgleichung der Theorie ist. Ferner scheint es wünschenswert, die *Entropie* des gesamten Neutrinofeldes mit der des Lichtfeldes genauer zu vergleichen. Auch ist eine einfache phänomenologisch-thermodynamische Behandlung des stationären Neutrinofeldes von § 4 möglich. Diese Fragen sollen im hiesigen Institut näher untersucht werden.

Herrn R. de L. Kronig möchte ich herzlich danken für die wertvolle Förderung, die ich durch einen mit ihm geführten Briefwechsel über die Neutrinotheorie des Lichtes erfahren habe. Eine gemeinsame Untersuchung von Herrn Kronig und mir über den *dreidimensionalen* Hohlraum ist in Vorbereitung.

# Wellenlängenbestimmungen der *L*-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe.

Von **Folke Tyrén** in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1935.)

**Mit Hilfe eines Hochvakuumspektrometers mit Konkavgitter von 5 m Krümmungshalbmesser wurden Wellenlängenbestimmungen der *L*-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe ausgeführt und in Zusammenhang damit die Wellenlängen einiger optischen Linien von B IV, C V, N VI und O VII ermittelt.**

Für die *L*-Serie der Elemente 30 Zn bis 23 Va liegt schon ein verhältnismäßig umfassendes Material in den Untersuchungen verschiedener Forscher vor. Die Genauigkeit hat sich jedoch bisher noch nicht so weit treiben lassen, daß in diesem Gebiete zuverlässige Wellenlängenangaben in absolutem Maß gemacht werden konnten. Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch in dieser Richtung dar und umfaßt die Elemente 29 Cu bis 26 Fe. Eine umfassendere Untersuchung wird in nächster Zukunft vorgelegt werden.

Zur Untersuchung der *L*-Serie in diesem Gebiete mußte man sich früher der Kristalle hochmolekularer Fettsäuren bedienen. Neue Untersuchungsmöglichkeiten ergaben sich dann, als es gelungen war, Röntgenspektren mit einem gewöhnlichen ebenen Gitter auf Glas bei streifendem Einfall zu registrieren. Diese Methode wurde dann von Thibaud[1]) auch für Wellenlängenbestimmungen im ultraweichen Röntgengebiet eingeführt. Durch weitere Verbesserungen der Methode konnten diese Messungen später auf immer größere Wellenlängen erstreckt und hinsichtlich der zu erreichenden Genauigkeit vervollkommnet werden. Während der letzten Jahre wurden derartige Registrierungen auch mit Konkavgittern ausgeführt und in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Siegbahn und Magnusson[2]) liegt eine umfassende Untersuchung der *L*-Serie nach dieser Methode vor. Durch Verbesserung der spektroskopischen Apparatur konnten auch die Kristallmessungen mit immer größerer Genauigkeit ausgeführt werden. Derart hat Shearer[3]) die $\alpha$- und $\beta$-Linien für metallisches Ni und einige Ni-Verbindungen bestimmt. Bei Relativbestimmungen hat man sich im all-

---

[1]) J. Thibaud, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 145, 1928. — [2]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **95**, 133, 1935 (mit ausführlichem Literaturnachweis). — [3]) J. Shearer, Phil. Mag. (7) **20**, 504, 1935.

gemeinen auf mit großer Genauigkeit bekannte Röntgenlinien in höheren Ordnungen bezogen (Siegbahn und Magnusson benutzten optische Linien als Bezugslinien).

Die vorliegende Untersuchung wurde nach der von Söderman[1]) beschriebenen „kombinierten Methode" ausgeführt und bringt insofern etwas Neues, als die Wellenlängenbestimmungen *auf wasserstoffähnliche optische Linien* bezogen sind, die zusammen mit den Röntgenlinien auf derselben Platte aufgenommen wurden.

*Apparatur.* Im Frühling 1935 wurde am hiesigen Institut ein Spektrometer für Präzisionsmessungen im ultraweichen Röntgengebiet gebaut.

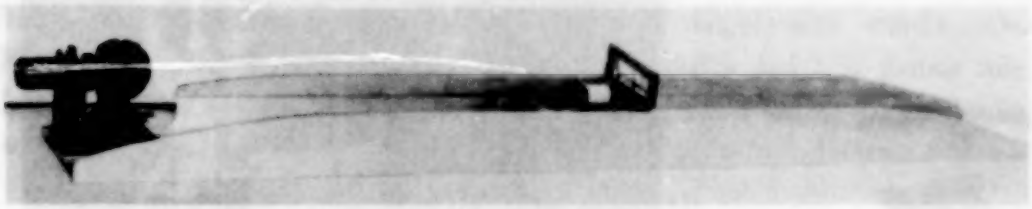


Fig. 1. Spektrometereinsatz mit Spaltrohr, Gitter und Plattenhalter.

Bei der Konstruktion wurden Södermans[1]) Erfahrungen bei seiner Untersuchung der Beziehung zwischen der absoluten und der Kristallskale berücksichtigt. Das Spektrometer stimmt in wesentlichen Teilen mit den früher im Institut gebauten überein[2]).

Röntgenröhre und Funkenkammer sind auf der einen Seite einer vertikalen Wand aus Gußeisen starr angebaut; auf der anderen Seite der Wand befindet sich der Spektrometereinsatz. Dieser besteht aus einer abnehmbaren Grundplatte aus Elektronmetall, auf der Spaltrohr, Gitter und Kasette montiert sind. Bei Evakuierung wird die Grundplatte in ein gegen die Wand gedrücktes Stahlrohr eingeschlossen. Die ebene und um eine lotrechte Achse drehbare Kassette kann an der Grundplatte entlang verschoben werden. Bei jeder Exponierung wird die Kassette annähernd so eingestellt, daß sie den Rowland-Kreis (fiktiv) in einem Punkte des zu fokusierenden Spektralgebietes schneidet und rechtwinklig zum Strahlengang orientiert ist. Alle Dichtungen erfolgten in der gebräuchlichen Weise mit in Rillen eingelegten Gummiringen. Zur Evakuierung dienten zwei

[1]) M. Söderman, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) **9**, Nr. 8, 1935. — [2]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **95**, 133, 1935.

Scheibenmolekularpumpen und eine Ölkapselpumpe. Das Hochspannungsaggregat besteht aus fünf parallelgeschalteten Kondensatoren mit einer Gesamtkapazität von 0,5 μF. Die Expositionsdauer bei den Funkenaufnahmen betrug im allgemeinen $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei etwa 20 Funken je Minute (50 bis 60 kV).

Das Gitter besteht aus Glas und ist in der Gitterteilmaschine des Instituts geritzt; Halbmesser 4800 mm, 1152 Teilstriche je mm, geritzte Fläche $20 \times 10$ mm$^2$. Die Spaltbreite betrug 30 μ und der Glanzwinkel 1°.

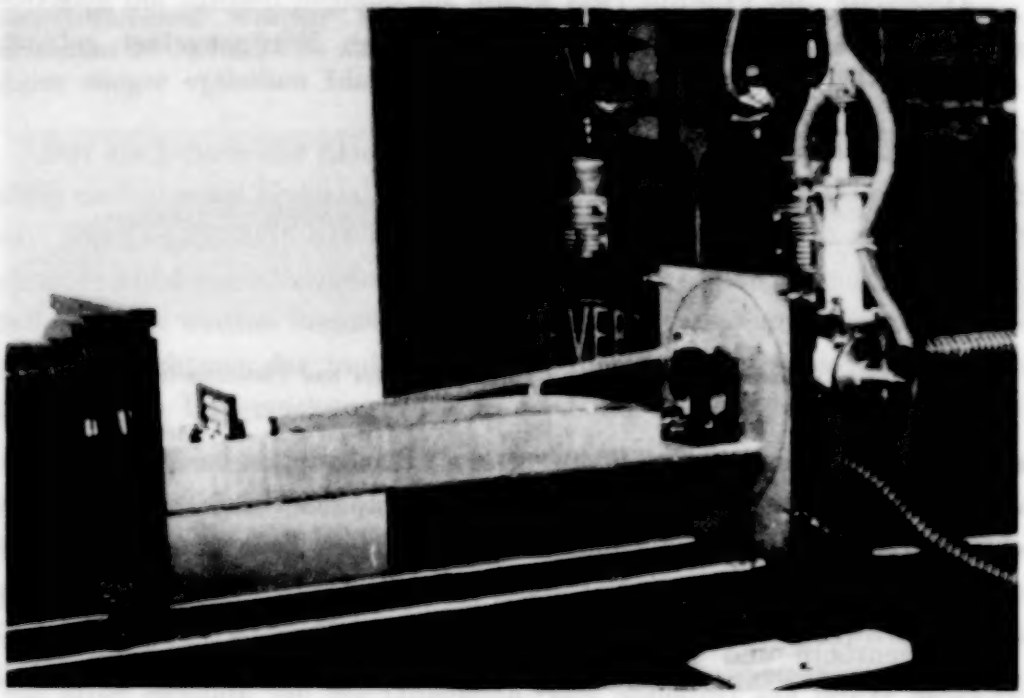


Fig. 2. Vakuumspektrometer mit Funkenkammer und Röntgenrohr.

Das photographische Material waren bei allen Aufnahmen Schumann-Platten.

Die wesentlichen Einzelheiten der Konstruktion des Apparates ergeben sich aus Fig. 1 und 2. Hinsichtlich genauer Beschreibung verweise ich auf die oben angeführte Arbeit von Siegbahn und Magnusson.

*Ergebnisse.* Zufolge des großen Krümmungshalbmessers (etwa 5 m) des Gitters erhält man auch bei der hier gewählten Aufstellung der Platte rechtwinklig zum Strahlengang verhältnismäßig hohe Dispersion. Ein Vorteil der Aufstellung liegt in der erhaltenen beträchtlichen Intensität. Wenn man jedoch genaue Wellenlängenbestimmungen nach der kombinierten

Methode ausführen will, dürfen sich die Messungen nur über ein Gebiet von höchstens etwa 8 Å bei einer Dispersion von 2 Å/mm erstrecken, woraus sich ein maximaler Meßbereich von 4 mm auf der Platte ergibt. Außerdem war es möglich, als Bezugslinien ausnahmslos wasserstoffähnliche optische Linien zu benutzen, was mit Rücksicht auf den Umstand, daß die experimentell bestimmten Wellenlängen optischer Linien im Spektralbereich 100 bis 10 Å weniger genau sind, von großem Werte ist.

Die Wellenlängen der wasserstoffähnlichen Linien wurden nach der von Penney[1]) abgeleiteten Formel für die Wellenzahlen ihrer Intensitätsmaximen berechnet; diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wellenlängen der zu messenden Linien wurden durch lineare Interpolation zwischen den Bezugslinien bestimmt, worauf an ihnen noch die Korrektion für die Abweichung von linearer Dispersion[2]) angebracht wurde. Das Korrektionsglied betrug maximal 0,05 Å und dürfte auf 1% genau sein. In Fig. 3 a b c d sind einige typische Spektrogramme in 3-facher Vergrößerung wiedergegeben.

Tabelle 1. $1s\ ^2S - np\ ^2P$.

| $n$ | Be IV | B V | C VI |
|---|---|---|---|
| 2 | 75,9251 | 48,5849 | 33,7338 |
| 3 | 64,0629 | 40,9947 | 28,4640 |
| 4 | 60,7414 | 38,8693 | 26,9884 |

Als Antikathodenmaterial diente bei den Fe-Messungen Elektrolyteisen und bei den übrigen Elementen gewöhnliches Metall. Die Expositionsdauer bei den Röntgenaufnahmen betrug 5 bis 10 Stunden (23 mA, 12 kV). Die Messungsergebnisse für die einzelnen Elemente sind in Tabelle 2 bis 5 wiedergegeben. Tabelle 6 enthält eine Zusammenfassung.

Bei Ni und Co ist die Linienstruktur asymmetrisch mit steilem Intensitätsverlauf auf der kurzwelligen Seite der Linien (in den Tabellen mit Kante bezeichnet).

In Tabelle 7 sind die Mittelwerte der Wellenlängen nicht wasserstoffähnlicher optischer Linien angegeben, die in den einzelnen Fällen beobachtet werden konnten. Überall, wo Vergleichswerte vorlagen, herrscht vollständige Übereinstimmung.

[1]) W. G. Penney, Phil. Mag. (7) **9**, 661, 1930; siehe auch B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) **9**, Nr. 6, 1934. — [2]) M. Söderman, l. c.

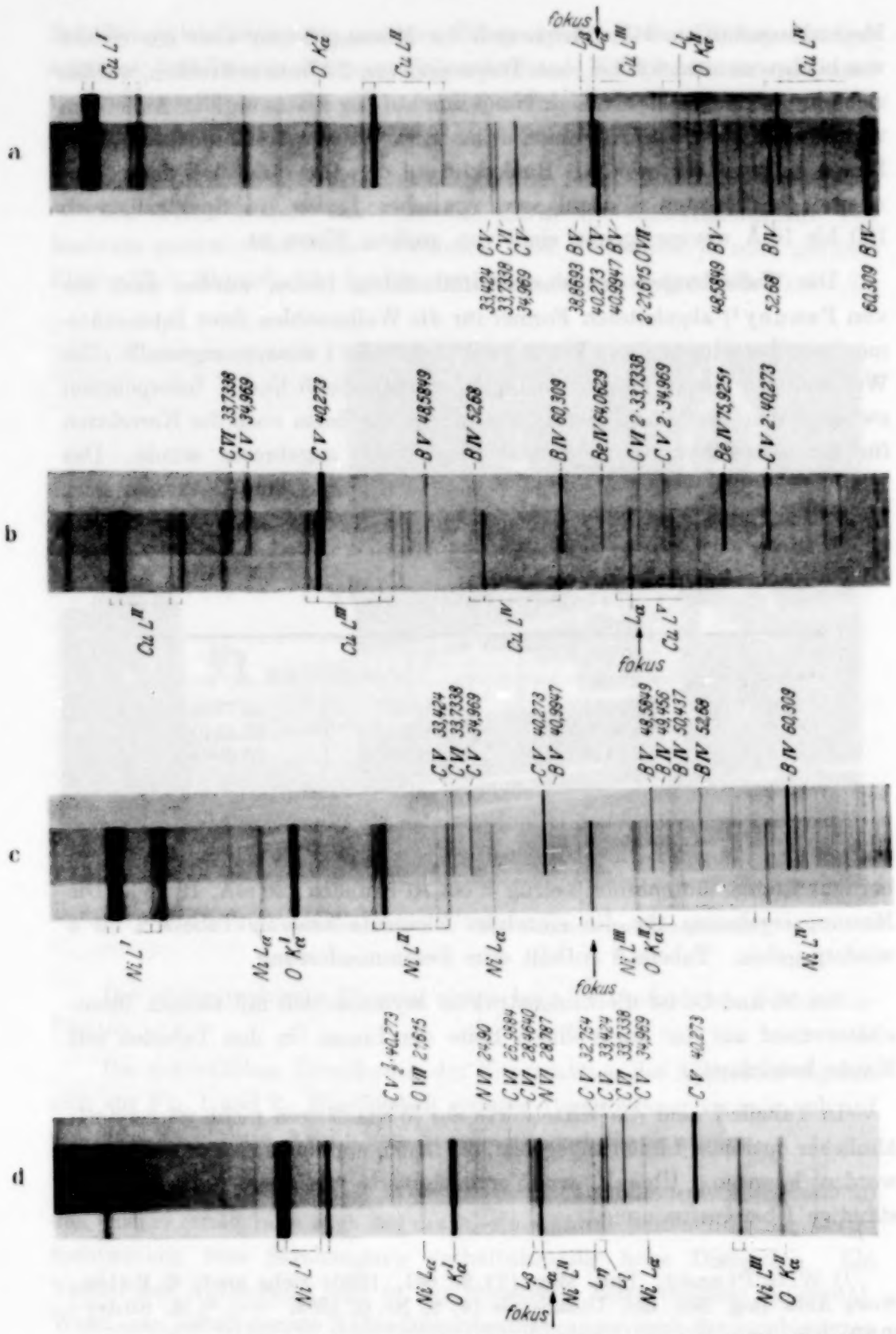



Fig. 3. a und b. 29 Cu, fokussiert in 3. bzw. 5. Ordnung. c und d. 28 Ni, fokussiert in 3. bzw. 2. Ordnung. Die Spektrogramme sind 3-fach vergrößert.

Tabelle 2. 29 Cu.

| Linie \ Platte | 48 | 50 | 60 | 62 | 63 | 64 | 65 | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L\beta_1$ . . . | | (00) 3 · 13,060 | (0) 3 · 13,045 | | | (00) 3 · 13,055 | | 13,053 |
| $L\alpha_{1,2}$ . . . | (1) 5 · 13,329 | (3) 3 · 13,332 | (4) 3 · 13,330 | (3) 5 · 13,328 | (00) 5 · 13,325 | (2) 3 · 13,331 | (00) 6 · 13,336 | 13,330 |
| $Ll$ . . . . | | (0) 3 · 15,297 | (0) 3 · 15,294 | | | | | 15,296 |

Tabelle 3. 28 Ni.

| Linie \ Platte | 71 | 72 | 74 | 75 | 76 | 77 | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L\beta_1$ . . . . | (1) 2 · 14,283 | (0) 3 · 14,278 | (1) 2 · 14,280 | (1) 3 · 14,277 | | | 14,279 |
| $\alpha'$ . . . . . | (0) 2 · 14,479 | | (00) 2 · 14,487 | | | | 14,483 |
| $L\alpha_{1,2}$-Kante | 2 · 14,550 | 3 · 14,553 | 2 · 14,546 | 3 · 14,551 | | 5 · 14,553 | 14,551 |
| $L\alpha_{1,2}$ . . . | (6) 2 · 14,571 | (2) 3 · 14,568 | (4) 2 · 14,566 | (3) 3 · 14,564 | (1) 5 · 14,565 | (1) 5 · 14,565 | 14,566 |
| $Ll$ . . . . | (1) 2 · 16,708 | | | | | | 16,708 |
| $OK\alpha_{1,2}$ . . | | ($d$ 1) 2 · 23,635 | | ($d$ 1) 2 · 23,641 | | ($dd$ 0) 3 · 23,597 | 23,624 |

Tabelle 4. 27 Co.

| Linie \ Platte | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $L\beta_1$ . . . . | (1) 2 · 15,657 | (1) 2 · 15,658 | | | | 15,657 |
| $L\alpha_{1,2}$-Kante | 2 · 15,940 | 2 · 15,940 | 3 · 15,944 | | | 15,941 |
| $L\alpha_{1,2}$ . . . | (5) 2 · 15,967 | (5) 2 · 15,967 | (3) 3 · 15,968 | (2) 4 · 15,969 | (2) 4 · 15,967 | 15,968 |
| $OK\alpha_{1,2}$ . . | | | ($d$ 1) 2 · 23,582 | | | 23,582 |

Tabelle 5. 26 Fe.

| Linie \ Platte | 68 | 69 | 70 | λ |
|---|---|---|---|---|
| $L\beta_1$ . . . | (00) 2 · 17,253 | (0) 3 · 17,254 | (0) 2 · 17,258 | 17,255 |
| $L\alpha_{1,2}$ . . . | (1) 2 · 17,566 | (1) 3 · 17,569 | (1) 2 · 17,566 | 17,567 |
| $Ll$ . . . . | (0) 2 · 20,149 | | | 20,149 |
| $OK\alpha_{1,2}$ . . | (00) 3/2 · 23,607 | | (0) 3/2 · 23,621 | 23,614 |

Tabelle 6.

| Linie \ Elemente | 29 Cu | 28 Ni | 27 Co | 26 Fe |
|---|---|---|---|---|
| $L\beta_1$ . . . . . | 13,053 | 14,279 | 15,657 | 17,255 |
| $L\alpha_{1,2}$ . . . . | 13,330 | 14,566 | 15,968 | 17,567 |
| $Ll$ . . . . . | 15,296 | 16,708 | | 20,149 |

Tabelle 7. $1s^2\ {}^1S - 1snp\ {}^1P$.

| n | B IV | C V | N VI | O VII |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 60,309 | 40,273 | 28,787 | 21,615 |
| 3 | (52,68) | 34,969 | | |
| 4 | 50,437 | 33,424 | | |
| 5 | 49,456 | 32,754 | | |
| 6 | | 32,400 | | |
| 7 | | 32,188 | | |
| 8 | | 32,064 | | |

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Professor M. Siegbahn ausgeführt. Ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für sein wohlwollendes Entgegenkommen und förderndes Interesse auszusprechen.

*Upsala*, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1935.

# Über die Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes.

## (JTE.-Inversionspunkte zweiter Ordnung).

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1935.)

1. Jakob-Plancksche Form der Zustandsgleichung. 2. Die Methoden der Bestimmung der Volumenabweichung. 3. Grenzwert des Joule-Thomson-Effektes bei $p = 0$. 4. Positive Werte des Joule-Thomson-Effektes als Sonderheit. 5. Allgemeine Beziehungen. 6. Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes auf $\mu_J$-Isobaren. 7. Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes auf $\mu_J$-Isothermen. 8. Anwendung der Inversionslinie. 9. Experimentelle Prüfung der Theorie. 10. Der physikalische Inhalt der Bedingung $p = 0$ (Schluß).

### *1. Jakob-Planksche Form der Zustandsgleichung.*

Die auf dem thermodynamischen Wege von Plank und Jakob abgeleitete allgemeine Form der Zustandsgleichung[1])

$$vp = R\psi + pf(p, t) \tag{1}$$

stellt die Ausdrücke der Volumenarbeit $vp$ und des Volumens $v$ dar, welche *explizite* Funktionen von Druck $p$ und Temperatur $t$ bzw. $\psi$ sind. Deshalb ist diese Form der thermodynamischen Zustandsgleichung zur Bestimmung der kalorischen Größen und besonders des Joule-Thomson-Effektes geeignet. Es ist aber bei den oben erwähnten Berechnungen die konkrete Form der *Volumenabweichung*[2]) $f(p, t)$ maßgebend. Letztere läßt sich entweder mit Hilfe der molekularen Hypothesen oder auf Grund der allgemeinen Forderungen der reellen Thermodynamik theoretisch bestimmen.

### *2. Die Methode der Bestimmung der Volumenabweichung.*

Die erste *molekular-mechanistische* Methode ist bekanntlich seit Clausius, van der Waals und Berthelot mit großem Erfolg bearbeitet und führt auch neuerdings in den Untersuchungen von Keyes[3]), Beattie

---

[1]) Max Jakob, ZS. d. Ver. d. Ing. **56**, 1931, 1912; R. Plank, Phys. ZS. **11**, 633, 1910; vgl. auch z. B. W. Jacyna, Bull. d'Acad. Polon. d. Sc. (A) 1935, S. 4 u. a.; Acta Phys. Polon. **3**, 15, 1934 u. a.; ZS. f. Phys. **90**, 331, 1934 u. a. — [2]) Vgl. z. B. W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **89**, 370, 1934 u. a. — [3]) Frederik G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 589, 1919; **42**, 54, 106, 1920; **45**, 2107, 1923; **48**, 3122, 1926; **49**, 1403, 1927; vgl. auch J. C. Kirkwood u. F. G. Keyes, Phys. Rev. **37**, 832, 1931 u. a.

und Bridgeman[1]) u. a. zu interessanten Ergebnissen. Die zweite, welche wir als die *thermodynamische* Methode bezeichnen, findet erst in jüngster Zeit erfolgreiche Anwendungen und besteht darin, daß man die Volumenabweichung $f(p, t)$ ohne jede spezielle Annahme über *Atom-* bzw. *Molekular*struktur der Körper zunächst mit Hilfe der allgemeinen Bedingungen, welche sich auf Grund der harmonischen Verbindung der Theorie und Erfahrung ableiten lassen, funktionell fast vollständig definiert („präliminäre Selektion") und *nur nach* der oben erwähnten präliminaren Auswahl der Funktionen und Konstanten sich die weitere Anpassung der gewählten Funktionen an die konkreten Versuchsdaten angelegen sein läßt.

Diese Methode unterscheidet sich auch von der von Kamerlingh Onnes angewandten rein empirischen Methode grundsätzlich dadurch, daß neben den allgemeinen Forderungen, welche aus dem Auswahltheorem[2]) folgen, noch das Verschwinden der Grenzwerte des Joule-Thomson-Effektes, d. h.

$$(\mu_J)_{p \to 0} \simeq 0 \qquad (*)$$

und des Joule-Effektes $(\mu_u)_{p=0} = 0$ oder auch, was auf dasselbe hinauskommt, der Isothermeneigung $[(\partial (vp)/\partial p)_t]_{p=0} = 0$, als notwendige Forderungen der Zustandsgleichung auferlegt sind.

### 3. *Grenzwert des Joule-Thomson-Effektes bei* $p = 0$.

In dieser Hinsicht läßt sich auch die wesentliche Abweichung von der üblichen klassischen Behandlung insofern aufweisen, als diese sich bei dem Zustand der vollkommenen Verdünnung ($p = 0$) mit den nicht gegen Null konvergierenden Werten des Joule-Thomson-Effektes beschäftigt. Die bei $p = 0$ von Null verschiedenen Werte des Joule-Thomson-Effektes erhält man offenbar nicht auf experimentellem Wege, weil die Ermittlung der richtigen Werte des Joule-Thomson-Effektes sogar bei Drucken, die nicht viel größer sind als eine Atmosphäre, bedeutende Schwierigkeiten bietet.

Die bei $p = 0$ von Null verschiedenen $\mu_J$-Werte stellen ja eine Folgerung der van der Waalsschen Zustandsgleichung dar. Obwohl es zweifelhaft ist, ob letztere bei der Bestimmung der kalorischen Größen brauchbar ist, stellt doch diese Unvollkommenheit der van der Waalsschen Theorie selbst in dem System von klassischen Anschauungen keinen Grund zur entgegengesetzten Behauptung dar, weil *für die Unmöglichkeit der* $\mu_J$*-Nullwerte bei* $p = 0$ *in der klassischen Theorie die tieferen mit der klassischen*

[1]) A. Beattie u. Osc. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928; Phys. Rev. **34**, 527, 1929; Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1665, 1927; **50**, 3133, 3151, 1928 u. a. — [2]) W. Jacyna, Bull. Acad. Polon. (A) 1934, S. 375 u.

*Gestalt der Inversionslinie*[1]) *verbundenen Verhältnisse sprechen.* In Wirklichkeit ist bei der hinreichenden Verdünnung letzten Endes

$$\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t\right]_{p \to 0} \simeq 0, \qquad (**)$$

und ebenfalls

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t\right]_{p \to 0} \simeq 0, \qquad (***) \ (2)$$

und $\alpha_{p=0} = \alpha_{id}$. So liefert einerseits der Ausdruck des Joule-Thomson-Effektes eine Unbestimmtheit, andererseits ist die Inversionslinie klassischen Ansichten gemäß eine parabolische Linie, deren obere Abzweigung die $\psi$- bzw. $vp$-Achse (im Amagatschen Diagramm) schneidet, sich also nicht über den „Inversionspunkt" bei $p = 0$ hinaus erstreckt. Dabei ist keine Änderung des Vorzeichens des Joule-Thomson-Effektes bei $p \to 0$ *oberhalb* der klassischen Inversionslinie möglich und hiermit muß $\mu_J$ stets negativ bleiben. Berücksichtigt man aber, daß die Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes gemäß der thermodynamischen Zustandsgleichung keine Parabel ist (vgl. Fig. 1) und sich asymptotisch der $\psi$-Achse nähert, so ist, wenigstens prinzipiell, der bei hinreichender Verdünnung auftretende $\mu_J$-Wert stets als positiv zu betrachten.

### *4. Positive Werte des Joule-Thomson-Effektes als Sonderheit.*

Man kann vielleicht die Meinung, daß das vom theoretischen Standpunkt aus normale Verhalten der Körper im eigentlichen Gaszustand durch die negativen Werte des Joule-Thomson-Effektes charakterisiert ist[2]), als ein Paradoxon betrachten. Es fällt aber mehr auf, daß die wirklichen Verhältnisse, welche aus der thermodynamischen $p\mu_J\psi$-Fläche (Fig. 1) ersichtlich sind, in den bisherigen Behandlungen der Theorie des Joule-Thomson-Effektes außer Betrachtung bleiben: In der Tat laufen die $\mu_J$-Isothermen im allgemeinen in das Gebiet der negativen $\mu_J$-Achse aus (Fig. 1, Bereich II) und nur beim Gaszustand in *relativ* engem Bereich werden die $\mu_J$-Werte positiv (Fig. 1, Bereich I). Es ist auch zu vermuten, daß die $\mu_J$-Maxima auf den Isothermen der $p\mu_J\psi$-Fläche nur in der Nähe des oberen bzw. unteren Astes der Inversionslinie bei nicht allzu hohen bzw. niedrigen Temperaturen in dem dem Experiment zugänglichen Druckintervall liegen.

---

[1]) K. Olszewski, Phil. Mag. **3**, 535, 1902; Ann. d. Phys. **7**, 818, 1902 u. a. — [2]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **95**, 692, 1935.

Wir müssen aber ausdrücklich betonen, daß die Annahme, daß der Joule-Thomson-Effekt bei $p = 0$ den von Null verschiedenen Wert hat, keine Folgerung der Jakob-Planckschen Form der Zustandsgleichung ist[1]). Wir haben vielmehr unter der Annahme (*) auf Grund der Formel (1) die wirklichen Verhältnisse für Helium im Intervall von $-270{,}7$ bis $500^0$ C und von 0 bis 100 Atm. sowie auch für andere Gase wiedergegeben[2]). Im allgemeinen bieten die strengen theoretischen Beweise der Annahmen, welche man über das Verhalten der Körper bei dem unerreichbaren idealen Grenzzustande macht, bedeutende Schwierigkeiten. Deshalb scheint mir auch die Jakobsche Behauptung, daß die Frage, ob $(\mu_J)_{p=0} = 0$ oder von 0 verschieden sei, nur das Experiment entscheiden kann, als einwandfrei[3]). Das Ziel dieser Arbeit ist, nur auf die Verträglichkeit der Bedingung (*) mit der thermodynamischen Theorie einerseits und mit den neuen Versuchsdaten andererseits hinzuweisen.

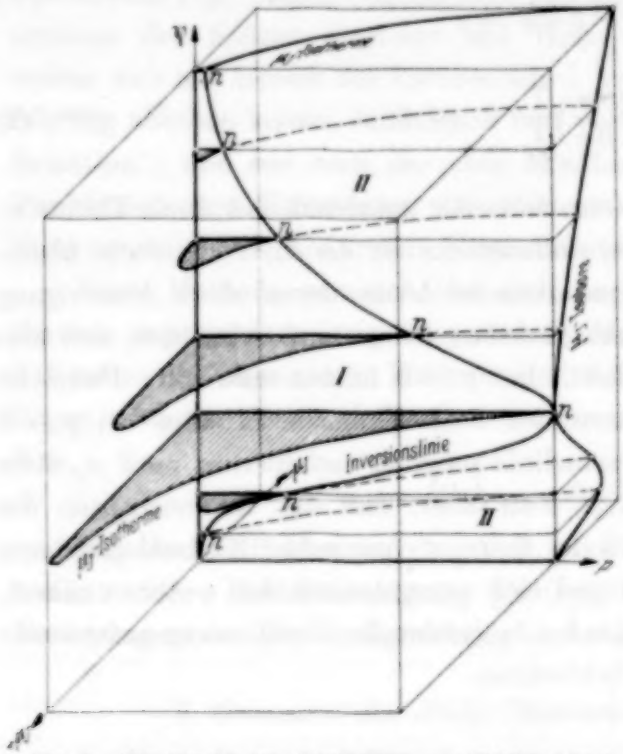



Fig. 1. Die Fläche des Joule-Thomson-Effektes auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (nicht maßstäblich).

### 5. *Allgemeine Beziehungen.*

Wir wollen hier zuerst vom allgemeinen thermodynamischen Standpunkt aus die Frage nach den Extremwerten des Joule-Thomson-Effektes behandeln in der Absicht, eine Erklärung der eintretenden Unterschiede zwischen der alten und der neuen Theorie zu geben.

---

[1]) Vgl. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **49**, 270, 1928. — [2]) W. Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII u. a. ZS. f. Phys. 1934 bis 1935; jetzt beherrschen wir auch das Hochdruckgebiet von 100 bis etwa 30000 Atm. für Helium. — [3]) Auf den Umstand hat mich Herr Prof. Dr. Max Jakob durch freundlichen Brief aufmerksam gemacht.

Wir setzen definitionsgemäß das Volumen $v$ bei einer gegebenen Temperatur $t^0$ C in Abhängigkeit von dem unter demselben Druck bei der Temperatur $t = 0^0$ C gehaltenem Volumen $v_0$

$$v = v\,(1 + \alpha_m\, t), \tag{3}$$

wobei der *mittlere* Ausdehnungskoeffizient (Gay-Lussacscher Koeffizient) $\alpha_m$

$$\alpha_m = \frac{v - v_0}{v_0\, t} = \frac{1}{t}\int_0^t \alpha\, \mathrm{d}\, t, \tag{4}$$

und der wahre Gay-Lussacsche Koeffizient $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \tag{5}$$

ist. Die beiden Koeffizienten $\alpha_m$ und $\alpha$ sind durch die Beziehung

$$\alpha = \alpha_m + t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p \tag{6}$$

verbunden. Führt man nun in die bekannte Gleichung des wahren Joule-Thomson-Effektes

$$\mu_J = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J = \frac{A}{c_p}\left\{\psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v\right\} \tag{7}$$

den Ausdruck des Volumens gemäß der Gleichung (3) ein, so erhält man

$$\psi\alpha - t\,\alpha_m = 1 + \frac{\mu_J c_p}{A\, v_0}, \tag{8}$$

wo $\psi$, $c_p$ und $A$ bzw. die absolute Temperatur, die wahre spezifische Wärme bei konstantem Druck und das Wärmeäquivalent von 1 kgm bedeuten.

### 6. *Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes auf $\mu_J$-Isobaren.*

Differenziert man die Gleichung (8) nach $t$ bei $p = \text{const}$, so folgt zunächst wegen $\frac{\mathrm{d}\,\psi}{\mathrm{d}\,t} = 1$

$$\alpha + \psi\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p - \alpha_m - t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{A\, v_0}\left(\frac{\partial (\mu_J c_p)}{\partial t}\right)_p.$$

Es ist ferner mit Rücksicht auf (6)

$$\psi\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p = \frac{1}{A\, v_0}\left(\frac{\partial (\mu_J c_p)}{\partial t}\right)_p \tag{9}$$

und daraus folgt schließlich

$$\psi\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p - \frac{\mu_J}{A\, v_0}\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p = 0 \tag{10}$$

als *die Bedingung des Auftretens der $\mu_J$-Extremwerte bei „konstant gehaltenem"* Druck. Die Maximalwerte des Joule-Thomson-Effektes bei Luft und Argon sind gemäß der Versuchsdaten von Hausen[1]), Roebuck[2]) und Roebuck und Osterberg[3]) in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. Die $\mu_J$-Maxima auf den $\mu_J$-Isobaren für Luft gemäß der Versuche von H. Hausen und J. R. Roebuck.

| $p$ Atm. . . . . | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ C . . . . . | — 135 | — 115 | — 100 | — 90 | — 75 | — 65 | — 55 | — 45 | — 40 | — 30 |
| $(\mu_J)_{max}$ °C/Atm. | 0,80 | 0,53 | 0,39 | 0,30 | 0,24 | 0,19 | 0,16 | 0,13 | 0,11 | 0,10 |

Tabelle 2. Die $\mu_J$-Maxima auf den $\mu_J$-Isobaren für Argon gemäß der Versuche von J. R. Roebuck und H. Osterberg[3]).

| $p$ Atm. . . . . | 60 | 100 | 140 | 180 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|
| $t^0$ C . . . . . | — 105 | — 75 | — 50 | — 35 | — 30 |
| $(\mu_J)_{max}$ °C/Atm. | 0,70 | 0,43 | 0,29 | 0,22 | 0,20 |

Wir fügen hier noch die Tabelle 3 mit den auf Grund unserer Theorie berechneten $\mu_J$-Minima auf den Isobaren des Joule-Thomson-Effektes für Helium hinzu.

Tabelle 3. Die Minima des Joule-Thomson-Effektes auf den $\mu_J$-Isobaren für Helium auf Grund der vereinfachten Jacynaschen Zustandsgleichung [Bull. Acad. Pol. (A) 1934, S. 379].

| $p$ kg/cm² . . . | 0,1 | 1,0 | 10 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| $t^0$ C . . . . . | (530) | 292 | 164 | 92,4 |
| $(\mu_J)_{min}$ °C/Atm. | — 0,095 | — 0,085 | — 0,080 | — 0,079 |

*7. Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes auf den $\mu_J$-Isothermen.*

Während die Existenz von Extremwerten des Joule-Thomson-Effektes auf den $\mu_J$-Isobaren schon allgemein anerkannt ist, wird diese auf den $\mu_J$-Isothermen, welche mit Hilfe der Bedingung

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t = 0$$

[1]) H. Hausen, Forschungsarbeiten des VdI, H. 274, 1926. — [2]) J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925; **64**, 287, 1930. — [3]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **46**, 785, 1934.

bestimmbar sind, manchmal bezweifelt[1]). Es ist aber für Luft von Witkowski[2]) auf der Isotherme von — 79,3° C im Intervall von 40 bis 20 Atm. das Maximum des Joule-Thomson-Effektes zu etwa 0,48° C/Atm. gefunden. Dies Maximum ist jedoch auf Grund der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes[3]), wenn diese bis $p = 0$ extrapoliert ist, nicht vorhanden.

Auch Natanson[4]) hat ein ähnliches Verhalten in Kohlensäure bei etwa 20° C nachgewiesen, indem er fand, daß dabei der Joule-Thomson-Effekt $(\mu_J)_m$ im Gebiet der nicht zu hohen Drucke ($p < 25$ Atm.) gemäß der Formel

$$(\mu_J)_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J = 1{,}18 + 0{,}0126\, p$$

bestimmbar ist.

Allerdings ist der von E. Vogel[5]) erwiesene Widerspruch mit der Theorie bei den Natansonschen Versuchen nur scheinbar und von Jakob durch die Bemerkung beseitigt worden, daß die Anwendung von üblichen Zustandsgleichungen in der Nähe des kritischen Gebietes nicht berechtigt ist[6]). In diesem Sinne hat auch Lorenz[7]) eine theoretische Begründung der Existenz der $\mu_J$-Maxima für Kohlensäure auf graphischem Wege zu beweisen versucht. In der Tabelle 4 sind die auf Grund unserer Theorie berechneten Zustände für einige Temperaturen zusammengestellt, wobei näherungsweise der Joule-Thomson-Effekt auf den $\mu_J$-Isothermen des Heliums folgende Minimalwerte (Tabelle 4) annimmt.

Tabelle 4. Die angenäherte Stelle des $\mu_J$-Minimums auf den JTE.-Isothermen für Helium auf Grund der vereinfachten Jacynaschen Zustandsgleichung (l. c. vgl. Tabelle 3).

| $t^0$ C | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
|---|---|---|---|---|---|
| $p$ kg/cm² | 3,85 | 0,284 | 0,056 | 0,018 | 0,007 |

### 8. *Anwendung der Inversionslinie.*

Die Verhältnisse, welche für Helium auf Grund der neuen Theorie nachgewiesen sind, stimmen mit dem Verlauf der Inversionslinie des Joule-

[1]) M. Jakob, Ann. d. Phys. **55**, 527, 1918; vgl. dazu W. Jacyna, ZS. f. Phys. **49**, 270, 1928. — [2]) A. Witkowski, Rozprowy Mat. Przyr. Wydz. Akad. w Krakowie **23**, 32; auch Phil. Mag. **41**, 288 und **42**, 1, 1896; Bull. Acad. Pol. d. Sc. **282**, 1898 und S. 138, 1899. — [3]) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 47, S. 74; Arch. Neerl. **6**, 874, 1901. — [4]) Eduard Natanson, Wied. Ann. **31**, 502, 1887. — [5]) E. Vogel, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete d. Ingenieurwesens, H. 108 u. 109, 1911. — [6]) Max Jakob, Ann. d. Phys. **55**, 541, 1918, Fußnote 3. — [7]) Hans Lorenz, ZS. f. d. ges. Kälte-Ind. **3**, 26, 1896.

Thomson-Effektes[1]), wobei $\mu_J = 0$ ist, eng zusammen und weisen unter entsprechenden Bedingungen auch bei den übrigen Gasen einen qualitativ ähnlichen Charakter wie bei Helium auf.

Differenzieren wir nun den Grundausdruck des Joule-Thomson-Effektes (7) nach $p$ bei $t = \text{const}$, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t = \Delta \mu_1 + \Delta \mu_2, \tag{11}$$

wobei

$$\Delta \mu_1 = -\frac{\mu_J}{c_p}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t \tag{12}$$

und

$$\Delta \mu_2 = \frac{A}{c_p}\left\{\psi\left[v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t + \alpha\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t\right] - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t\right\} \tag{13}$$

bezeichnet ist. Setzt man aber

$$\alpha_{p=0} = \alpha_{id}$$

und berücksichtigt, daß definitionsgemäß

$$\psi_0 \alpha_{id} = 1$$

ist, so erhält man ferner

$$\psi\left[v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t + \alpha\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t\right] = \psi v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t + (\alpha - \alpha_{p=0})\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t + \left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t,$$

und schließlich

$$\Delta \mu_2 = \frac{A}{c_p}\left\{\psi\left[v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t + (\alpha - \alpha_{p=0})\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t\right] + \left(\frac{\partial (v_0 - v)}{\partial p}\right)_t\right\}. \tag{13'}$$

Die Voraussetzung, daß der positive Joule-Thomson-Effekt mit der Druckabnahme bis $p = 0$ stets zunimmt, ist durch die Versuche im Gebiet der nicht zu niedrigen Drucke (im allgemeinen etwa von 200 bis 20 kg/cm$^2$) suggeriert. Auf Grund der Gleichungen (11), (12), (13) und (13') folgt aber, daß unter der oben erwähnten Voraussetzung in dem Gebiet

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t > 0$$

in dem Ausdrucke (11) vielleicht das $\Delta \mu_1$-Glied dominieren muß, oder auch bei dem $\Delta \mu_2$-Ausdruck (13') die *negativen* Summanden überwiegen könnten.

Der erste Fall ist offenbar bei den Zuständen, welche durch die außerordentliche Änderung der spezifischen Wärme $c_p$ charakterisiert sind — z. B. in der Nähe des kritischen Gebietes — verwirklicht. Im allgemeinen spielt aber das zweite Glied gemäß der Gleichung (13) bzw. (13') die dominierende

[1]) K. Olszewski, Phil. Mag. **3**, 535, 1902; Ann. d. Phys. **7**, 818, 1902; vgl. auch W. Jacyna, ZS. f. Phys. **95**, 692, 1935.

Rolle und kann je nach Umständen verschiedenes Vorzeichen haben. Beschränkt man sich nun der Einfachheit halber auf die Isothermen $t = 0^0$ C, so haben wir $v = v_0$ und die Gleichung (13′) lautet:

$$\boxed{(\Delta \mu_2)_{0^0\,\mathrm{C}} = \frac{A\,\psi_0}{c_p}\left[v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}} + (\alpha_{0^0\,\mathrm{C}} - \alpha_{p=0})\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_t\right].} \qquad (14)$$

Es ist z. B. für Helium auf der Isotherme $t = 0^0$ C bei nicht zu niedrigen Drucken

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t < 0.$$

Hiermit setzt sich wegen $\alpha_{0^0\,\mathrm{C}} - \alpha_{p=0} < 0$ und $\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}} < 0$ der $(\Delta \mu_2)_{0^0\,\mathrm{C}}$-Ausdruck bei Helium aus zwei Teilen, dem negativen $\frac{A\,\psi_0\,v_0}{c_p}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}}$ und dem positiven $\frac{A\,\psi_0}{c_p}(\alpha_{0^0\,\mathrm{C}} - \alpha_{p=0})\left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}}$ zusammen. Bei $p < 100\,\mathrm{kg/cm^2}$ und $0^0$ C ist für Helium

$$\left| v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}} \right| > \left| (\alpha_{0^0\,\mathrm{C}} - \alpha_{p=0})\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{0^0\,\mathrm{C}} \right|$$

und zudem auch $(\partial c_p/\partial p) > 0$ und $\mu_J < 0$. Somit ist für *nicht zu niedrige Drucke* bei Helium

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_{t\,=\,0^0\,\mathrm{C}} \leqq 0 \quad (p \leqq 100\,\mathrm{kg/cm^2}).$$

Im *Hochdruck*gebiet von 100 bis 30000 kg/cm² ist aber neuen Untersuchungen gemäß

$$\mu_J = -\frac{11\,A\,a\,\psi_0}{c_p}\,e^x \quad (a > 0,\ x < 0)$$

und folglich

$$\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_{t\,=\,0^0\,\mathrm{C}} > 0 \quad (p \geqq 100\,\mathrm{kg/cm^2}).$$

Dementsprechend muß der Extremwert ($\mu_J$-Minimum) des Joule-Thomson-Effektes auf der betrachteten Isotherme bei etwa 100 kg/cm² liegen. Dies befindet sich mit unseren früheren Berechnungen in vollständiger Übereinstimmung.

Im *Niederdruck*gebiet treten besondere *mit der Gestalt der Inversionslinie* eng verknüpfte Verhältnisse auf, welche im Gegensatz zu der üblichen Betrachtungsweise von den Temperaturbedingungen qualitativ nicht abhängen. In Wirklichkeit muß, der neuen Theorie gemäß, die $\mu_J$-Isotherme bei *jeder Temperatur bei hinreichender Druckerniedrigung mit der Inversionslinie zusammentreffen* (vgl. die Punkte $n, n \ldots$ in der Fig. 1). Deshalb sind

die bei der weiteren Druckerniedrigung bis $p = 0$ auftretenden Verhältnisse für sämtliche Gase wenigstens qualitativ identisch, d. h. der allgemeine Verlauf der $\mu_J$-Isotherme hat auch bei Helium, Neon und Wasserstoff von dem Punkte $n$ (Fig. 1) beginnend bis $p = 0$ einen ähnlichen Charakter, wie dies z. B. bei Luft, Argon, Stickstoff, Sauerstoff usw. auf Grund der Beobachtungen und Berechnungen zu vermuten ist.

### 9. *Experimentelle Prüfung der Theorie.*

Es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, daß bei hinreichend niedrigen Drucken das Glied $\Delta\mu_2$ die Rolle einer *Dominante* spielt. Deshalb ist es zweckmäßig, dies rechnerisch auf Grund der Versuchsdaten zu prüfen.

Auf Grund der Versuche von Vogel[1]) und Berechnungen von Schmidt[2]) erhalten wir z. B. für Sauerstoff bei etwa 100 Atm. und $0^0$ C[3]) gemäß der Formel (12) mit Hausenschen $c_p$-Daten

$$(\Delta\mu_1)_{100\,\text{Atm.},\ 0^0\,\text{C}} \sim -\frac{0{,}226}{0{,}295}\cdot\frac{0{,}313-0{,}278}{40} \sim -0{,}00067^0\ \text{C/(Atm.)}^2.$$

Demgegenüber erhalten wir bei 1 Atm. mit Hilfe der Versuchsdaten von Scheel und Heuse[4]), Vogel (l. c.) und Schmidt (l. c.) nur

$$(\Delta\mu_1)_{1\,\text{Atm.},\ 0^0\,\text{C}} \sim -\frac{0{,}310}{0{,}217}\cdot\frac{0{,}218-0{,}217}{20} = -0{,}000075^0\ \text{C/(Atm.)}^2.$$

Ferner haben wir auf Grund der Isothermenmessungen von Holborn und Otto[5]) für Sauerstoff bei $0^0$ C bzw. $20^0$ C

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{v\,p}{(v_0\,p_0)_{1\,\text{Atm.}}}\right)_{0^0\,\text{C}} &= 1{,}0010 - 0{,}0_3994\,p + 0{,}0_5219\,p^2\\ \text{bzw.}\quad \left(\frac{v\,p}{(v_0\,p_0)_{1\,\text{Atm.}}}\right)_{20^0\,\text{C}} &= 1{,}0742_5 - 0{,}0_3753\,p + 0{,}0_5150\,p^2,\end{aligned}\right\}\ (p\ \text{in Atm.})$$

und daraus, wegen $(v_0 p_0)_{1\,\text{Atm.}} = 7231{,}0$ kgm, das spezifische Volumen (in $m^3$/kg)

$$\left.\begin{aligned}v_{0^0\,\text{C}} &= \frac{7238{,}2}{p} - 0{,}0_3695_5 + 0{,}0_9148_3\,p\\ \text{bzw.}\quad v_{20^0\,\text{C}} &= \frac{7767{,}7}{p} - 0{,}0_3526 + 0{,}0_9101_3\,p,\end{aligned}\right\}\ (p\ \text{in kg/m}^2), \qquad (15)$$

[1]) E. Vogel, Forschungsarbeiten Vd I, H. 108 und 109, 1911. — [2]) F. Schmidt, ebenda, H. 339, 1930. — [3]) Es sind bei uns überall in $^0$C/(kg/m$^2$) berechnete $\mu_J$-Werte beim Vergleich mit den Versuchsdaten in die praktische Dimension $^0$C/Atm. umgerechnet, d. h. die $\mu_J$- bzw. $\Delta\mu$-Werte mit 10333 bzw. $10333^2$ (annäherungsweise mit $10^4$ bzw. $10^8$) multipliziert. — [4]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913. — [5]) L. Holborn u. J. Otto, ZS. f. Phys. **10**, 376, 1922.

ferner den mittleren Ausdehnungskoeffizienten[1])

$$\alpha_{0^\circ\,\mathrm{C}-20^\circ\,\mathrm{C}} = \frac{0{,}0036625 + 0{,}0_8 1165\, p - 0{,}0_{13}325\, p^2}{1{,}0010 - 0{,}0_7 962\, p + 0{,}0_{13}205\, p^2},$$

wobei $p$ in kg/m² gemessen ist.

Schließlich folgt aus der ersten Gleichung von (15)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{0^\circ\,\mathrm{C}} = -\frac{7238{,}2}{p^2} + 0{,}0_9 148_3 . \tag{16}$$

Was nun die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_m$ betrifft, so ist diese auf Grund der allgemeinen Formel

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_{0^\circ,\, t^\circ\,\mathrm{C}} = \frac{\dfrac{\partial}{\partial p}[(v\,p)_t - (v\,p)_{0^\circ\,\mathrm{C}}] - \left[\dfrac{(v\,p)_t}{(v\,p)_{0^\circ\,\mathrm{C}}} - 1\right]\left(\dfrac{\partial (v\,p)}{\partial p}\right)_{0^\circ\,\mathrm{C}}}{t\,(v\,p)_{0^\circ\,\mathrm{C}}} \tag{17}$$

bestimmbar[2]). Daraus folgen mit Rücksicht auf (14) für die $\Delta\mu_2$-Glieder die Zahlenwerte bei $0^\circ$ C in $^\circ$C/(Atm.²)

$$(\Delta\mu_2)_{103\,330} = \frac{273{,}22 \cdot 10333^2}{427 \cdot 0{,}295}[0{,}006462_5 \cdot 0{,}0_9 825 - (0{,}00493 - 0{,}00366) \cdot 0{,}0_8 6631]$$

$$\simeq -0{,}0007^\circ\,\mathrm{C/(Atm.)^2}$$

bzw.

$$(\Delta\mu_2)_{10\,333} = \frac{273{,}22 \cdot 10333^2}{427 \cdot 0{,}217}[0{,}6998 \cdot 0{,}0_8 1515 - (0{,}0036748 - 0{,}0036600_5) \cdot 0{,}0_4 6779]$$

$$\simeq 0{,}019^\circ\,\mathrm{C/(Atm.)^2}$$

und weiter bei etwa 0,1 Atm. und $0^\circ$ C.

$$(\Delta\mu_2)_{1033{,}3} \simeq 2{,}6^\circ\,\mathrm{C/(Atm.)^2}.$$

Die Resultate der obenerwähnten Berechnungen lassen sich auch anders in einer sehr einfachen Weise prüfen.

Faßt man nämlich den altbekannten Thomsonschen Ausdruck

$$\mu_J c_p = A\,(r_0 \alpha \psi - r),$$

ins Auge, so hat man z. B. für die Isotherme $t = 0^\circ$ C

$$(\mu_J c_p)_{0^\circ\,\mathrm{C}} = A\, r_0\,(\alpha \psi_0 - 1), \tag{18}$$

---

[1]) Die wahren $\alpha$- bzw. $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)$-Werte bei $0^\circ$C sind mit Hilfe der mittleren $\alpha_{0^\circ,\,t}$-Werte auf Grund der Gleichung (6) bzw.

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial p}\right)_t + t\left(\frac{\partial^2 \alpha_m}{\partial t\, \partial p}\right)_{p,\,t}$$

berechnet.

[2]) Es ist dabei also nicht nur die Abhängigkeit des Volumens $r_0$, sondern auch die der Volumenarbeit $(r\,p)_{0^\circ\,\mathrm{C}}$, welche offenbar mit $(r_0 p_0)_{1\ \mathrm{Atm.}}$ nicht identisch ist, vom Druck zu berücksichtigen.

was, wegen $(v_0)_{p=0} = \infty$ und $\alpha_{p=0} = \alpha_{id}$ bei $p = 0$, eine Unbestimmtheit von der Form $\infty \cdot 0$ für den Joule-Thomson-Effekt $\mu_J$ ergibt. Im allgemeinen ist aber definitionsgemäß

$$\alpha v_0 = \alpha_{p=0} v_0 + (\alpha - \alpha_{id}) v_0 = 1 + (\alpha - \alpha_{p=0}) v_0. \tag{19}$$

Hiermit erhalten wir statt (18) die folgende der Rechnung sehr zugängliche Formel

$$(\mu_J c_p)_{0^0\,C} = A v_0 v_0 (\alpha - \alpha_{p=0}), \tag{20}$$

wobei $v_0$ das *veränderliche* Volumen auf der Joule-Thomson-Isotherme $0^0$ C ist und $\alpha$ bzw. $\alpha_{p=0}$ den wahren *wirklichen* bzw. den *idealen* Grenzwert des Ausdehnungskoeffizienten bedeuten.

Die Rechnungsresultate für die Drucke $10^6$, $10^4$ und $10^3$ kg/m$^2$ sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Abfall der $(\mu_J c_p)_{0^0\,C}$-Werte bei Sauerstoff auf der $\mu_J c_p$-Isotherme von $0^0$ C bei Druckerniedrigung auf Grund der Isothermenmessungen von L. Holborn und J. Otto. ($\alpha_{p=0} = \alpha_{id} = 0{,}00366005\,^0\text{C}^{-1}$), $v_0 = 273{,}22^0$ K, $A = \frac{1}{427}$ cal/kg m), vergleiche mit $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ und $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$.

| $p$, kg/m$^2$ | $10^6$ | $10^4$ | $10^3$ |
|---|---|---|---|
| $v_0$, m$^3$/kg | 0,006691 | $0{,}7231_3$ | 7,2375 |
| $\alpha$, $^0\text{C}^{-1}$ | 0,00490 *) | 0,0036743 *) | 0,00366040 *) |
| $\alpha - \alpha_{p=0}$, $^0\text{C}^{-1}$ | 0,00124 | $0{,}0000142_5$ | 0,00000035 |
| $v_0(\alpha - \alpha_{p=0})$ | 0,000008297 | $0{,}00001030_5$ | $0{,}00000253_3$ |
| $\mu_J c_p$, cal/kg$^2$ / kg | 0,0000053 | 0,0000066 | $0{,}0000001_5$ |
| $\Delta\mu_1$, $^0\text{C}/(\text{kg/m}^2)^2$ | $-0{,}0_{11}63$ | $-0{,}0_{12}70$ | $\sim 0$ |
| $\Delta\mu_2$, $^0\text{C}/(\text{kg/m}^2)^2$ | $-0{,}0_{11}71$ | $0{,}0_9 1890_5$ | $0{,}0_7 249$ |
| $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$, $^0\text{C}/(\text{kg/m}^2)^2$ | $-0{,}0_{10}134$ | $0{,}0_9 1883_5$ | $0{,}0_7 249$ |

*) Diese wahren $\alpha$-Werte sind mit Hilfe der Gleichung (6) auf $0^0$ C umgerechnet.

Also fällt der Joule-Thomson-Effekt bei der Druckerniedrigung in der Weise, wie dies durch die thermodynamische Theorie der Zustandsgleichung gefordert ist.

Nun geht aus der Zusammenstellung der $\mu_J c_p$-Werte in der sechsten Zeile der Tabelle 5 mit den früher berechneten $\Delta\mu$- bzw. $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$-Werten hervor, daß der Extremwert des Joule-Thomson-Effektes für Sauerstoff bei $0^0$ C für den Druck $p > 10^4$ auftreten muß.

Auch scheint es, daß einige Daten der Roebuckschen Versuche über Luft Anlaß zur Vermutung des Maximums des Joule-Thomson-Effektes bei niedrigen Drucken geben. Die in der Tabelle 6 zusammengestellten Werte des Druckes $p$ in Atm. und der Temperatur $t^0$ C beim isenthalpischen Drosselvorgang der Luft sind den von Roebuck veröffentlichten Experimentaldaten[1]) entnommen und zeigen, daß bei etwa 2 Atm. und $t = -42{,}5^0$ C

$$(\mu_J)_m = 0{,}366^0 \text{ C/Atm.}$$

ist, während man bei 10 Atm. und denselben Temperaturen mit Hilfe der graphischen Interpolation der Versuchsdaten von derselben Serie $(\mu_J)_m \sim 0{,}55^0$ C/Atm. erhält. Ferner hat man auf der Isotherme $-76{,}5^0$ C im Intervall von 1,3 bis 2,9 Atm. $(\mu_J)_m = 0{,}42^0$ C/Atm., demgegenüber bei 10 Atm. auf derselben Isotherme etwa $(\mu_J)_m = 1{,}10$, bei 20 Atm. $(\mu_J)_m = 0{,}93$, bei 40 Atm. $(\mu_J)_m = 0{,}70$ ($^0$ C/Atm.) usw.[1]). Ebenfalls kann man auf Grund der in der Tabelle 7 enthaltenen Versuchsdaten die Existenz des $\mu_J$-Maximums auf der Isotherme von $-150^0$ C ersehen.

Tabelle 6. Die Experimentalwerte des mittleren Joule-Thomson-Effektes für Luft bei $-42{,}5^0$ C auf Grund der Versuche von J. R. Roebuck im Intervall von 1 bis 3 Atm.

| Nr. des Versuchs | $p$ Atm. | $t^0$ C | $\Delta p$ | $\Delta t$ | $(\mu_J)_m$ $^0$ C/Atm. |
|---|---|---|---|---|---|
| B. 1 | 1,2 | $-42{,}76$ | 1,8 | 0,66 | 0,366 |
| 2 | 3,0 | $-42{,}10$ | | | |

Tabelle 7. Die Versuchswerte des $(\mu_J)_m$-Effektes für Luft bei $-150^0$C nach J. R. Roebuck[2]) im Intervall von 26 bis 60 Atm.

| Nr. des Versuchs | $p$ Atm | $t^0$ C | $\Delta p$ | $\Delta t$ | $(\mu_J)_m$ $^0$ C/Atm. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 26,8 | $-151{,}30$ | 11,7 | 0,55 | 0,047 |
| 4 | 38,5 | $-150{,}75$ | | | |
| 5 | 59,9 | $-149{,}51$ | 21,4 | 1,24 | 0,058 |

In ähnlicher Weise sind die $\mu_J$-Maxima in der Nähe des *oberen* Astes der Inversionslinie (vgl. Fig. 1) nachweisbar. Die dazugehörigen, dem von Roebuck im Jahre 1925 veröffentlichten Versuchsmaterial[3]) entnommenen Daten sind in der Tabelle 8 enthalten.

[1]) J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **64**, 321, 1930. — [2]) J. R. Roebuck, ebenda **64**, 325, 1930. — [3]) J. R. Roebuck, ebenda **60**, 537, 1925.

In diesem Sinne hat auch die Isotherme — 150° C bei Argon sogar in dem von Roebuck und Osterberg (l. c.) angegebenen Bereich von 19,7 bis 109,3 Atm. einen sehr suggestiven Charakter und ein besonderes Interesse erhalten, da zur Zeit systematische Angaben der $t_J$- bzw. $p_J$-Werte im Niederdruckgebiet $p < 20$ Atm. leider fehlen.

Tabelle 8. Die Versuchsdaten des $(\mu_J)_m$-Effektes für Luft in der Nähe des oberen Astes der Inversionslinie auf den Isothermen von 21,16; 51,5; 81 und 282° C nach J. R. Roebuck für niedrige Drucke [1]).

| Tabelle, Figur, Seite | Nr. des Versuchs | $p$ Atm. | $t$° C | $\Delta p$ | $\Delta t$ | $(\mu_J)_m$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tabelle 3, S. 569 | E 1 | 1,3 | 20,47 | 5,4 | 1,19 | 0,22 |
| | 2 | 6,7 | 21,66 | | | |
| | 3 | 21,1 | 24,67 | 12,4 | 2,85 | 0,23 |
| | 4 | 34,7 | 27,52 | | | |
| Figur 12, S. 583 | — | 40 | 25,0 | — | — | 0,235 |
| Tabelle 4, S. 570 | D 1 | 1,6 | 51,02 | 6,4 | 1,36 | 0,197 |
| | 2 | 8,0 | 52,28 | | | |
| Figur 12, S. 583 | — | 10,0 | 50,0 | — | — | 0,22 |
| Tabelle 5, S. 571 | C 1 | 1,6 | 81,21 | 4,6 | 0,75 | 0,163 |
| | 2 | 6,2 | 81,96 | | | |
| | D 1 | 1,8 | 80,90 | 11,3 | 1,84 | 0,163 |
| | 2 | 13,1 | 82,74 | | | |
| Figur 12, S. 583 | — | 10,0 | 81,0 | — | — | 0,170 |
| Tabelle 9, S. 573 | D 1 | 2,2 | 281,83 | 37,6 | 0,04 | 0,001 |
| | 2 | 39,8 | 281,87 | | | |
| | 3 | 68,5 | 282,51 | 28,7 | 0,64 | 0,022 |

Im allgemeinen zeigt die Betrachtung der Versuchsdaten, daß *die bei der klassischen Theorie nicht berücksichtigten als zufällige Fehler bezeichneten Abweichungen mit Annäherung an die oberen bzw. unteren Äste der Inversionslinie in dem Gebiet auftreten, wo gemäß der neuen Theorie die Extremwerte auf Isothermen des Joule-Thomson-Effektes unter merkbaren Drucken stattfinden.* In ähnlicher Weise verhalten sich Argon, Stickstoff, Kohlensäure und die übrigen Gase.

*10. Der physikalische Inhalt der Bedingung $p = 0$ (Schluß).*

Der Grundgedanke der oben erwähnten Betrachtung besteht darin, daß man den Ausdruck $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$ gemäß der Gleichung (12) ins Auge faßt und den allgemeinen Fall berücksichtigt, wobei bedeutende Änderung der spezifischen Wärme $c_p$ auftritt und deshalb der im allgemeinen stark ver-

[1]) J. R. Roebuck. Proc. Amer. Acad. **60**. 569 ff., 1925.

änderliche $A\mu_2$-Wert die herrschende Rolle spielen muß. Da einerseits, bei hinreichender Druckerniedrigung die positiven Summanden in dem $A\mu_2$-Ausdruck ihren Einfluß verlieren und andererseits die $\mu_J$-Inversionslinie sich der Temperaturachse asymptotisch nähert, d. h. der Joule-Thomson-Effekt bei ständiger Druckerniedrigung letzten Endes positiv erscheint (Fig. 1), so ist die Existenz der $\mu_J$-Extreme auf den Isothermen insofern bewiesen, als in dem dem Experiment zugänglichen Gebiet die negativen $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$-Werte[1]) doch experimentell unzweifelhaft beobachtet sind. Freilich ist auch die Behauptung, daß *„der Joule-Thomson-Effekt beim Druck $p = 0$ verschwindet"*, mit dem physikalischen Sinn der Bedingung $p = 0$, d. h. mit der Begriffsbestimmung des absoluten Vakuums, durchaus verträglich. Es ist zweifelhaft, ob das absolute Vakuum selbst dem materiellen Körper irgendwelche Eigenschaften mitteilen kann. Vielmehr kann man vermuten, daß der „eigenschaftslose" *neutrale* Zustand, welchen wir als „Vakuum" bezeichnen, infolge der Einführung irgendwelcher Quanten von Energie, Materie usw. selbst dabei bestimmte physikalische Beschaffenheiten erhält. Im letzteren Falle liegt aber *kein Vakuum, sondern eine atomare* bzw. *molekulare „Grenzverdünnung" vor*. Dieser Sprung zwischen materiell-korpuskularem und nicht korpuskular-definierbarem ist in der alten Atomistik unvermeidlich[2]), obwohl der stetige Übergang zwischen diesen beiden Zuständen eine Grundforderung der Thermodynamik darstellt. Es scheint, daß die neue Wellenphysik die nötige Ausfüllung dieser Lücke der alten Theorie liefern kann[2]). Auch nur in dem Falle, daß man die Bedingung $p = 0$ mit dem sprunglosen (stetigen) Übergang zum absoluten Vakuum verbindet, ist der in der Thermodynamik gegebene Beweis der Eindeutigkeit der thermodynamischen Gasskale bei $p = 0$ berechtigt.

Am Schluß dieser Arbeit fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Dr. Max Jakob für seine wertvollen Bemerkungen meinen innigsten Dank auszusprechen.

*Leningrad*, Juli 1935.

---

[1]) Neuerdings sind für Helium auch die positiven $\left(\frac{\partial \mu_J}{\partial p}\right)_t$-Werte bei $\mu_J < 0$ im *Hochdruck*gebiet $p > 100$ kg/cm² auf rechnerischem Wege nachgewiesen (vgl. § 8). — [2]) Allerdings ist neuerlich ein Versuch gemacht worden, diese Probleme relativistisch mit Bezugnahme z. B. auf die Bosesche Statistik im Sinne der neuen thermodynamischen Entwicklung zu lösen. (Näheres darüber vgl. die interessante Untersuchung von Walter Glaser, Korpuskel und Lichtquanten, ZS. f. Phys. **94**, 677, 1935.)

# Isotopentrennung beim Thallium durch Valenzwechsel?[1])

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 11. Dezember 1935.)

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte ich bemerken, daß man die HCl-Fällung des $Tl^{'}$ am besten nach vorheriger Abtrennung des $Tl^{'''}$ vornimmt, um die Bildung komplexer $Tl^{'}$—$Tl^{'''}$-Halogenverbindungen zu vermeiden. Einwandfrei analytisch läßt sich $Tl^{'}$ von $Tl^{'''}$ nur durch Ammoniak scheiden.

Von besonderem Interesse erscheint jener Fall der Verteilung des ThC″ zwischen $Tl^{'}$ und $Tl^{'''}$, in dem das Masseverhältnis $Tl^{'}/Tl^{'''}$ gleich dem aus den Isotopenzahlen 29,6/70,4 = 0,42 gebildeten Quotienten gewählt wird.

| $Tl^{'}$ | $Tl^{'''}$ | % Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität am $Tl^{'''}$ ($NH_3$-Fällung) | % Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität am $Tl^{'}$ (HCl-Fällung) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0085 | 0,02 | 46 % | | Sulfatlösung | 6 | Versuche |
| 0,017 | 0,04 | 50 | | " | 2 | " |
| 0,023 | 0,055 | 55 | | | | |
| 0,023 | 0,056 | 57 | 67 % | " | je 2 | " |
| 0,011 | 0,028 | 49 | | | | |

Die Verteilungszahlen konvergieren ersichtlich auf gleiche Werte für $Tl^{'}$ und $Tl^{'''}$, was unter Berücksichtigung des letzthin gegebenen experimentellen Materials zu erwarten war.

Die Vermutung, daß beim Valenzwechsel ein Aussortieren der verschieden schweren Atomarten stattfindet, gewinnt meines Erachtens an Bedeutung.

*Berlin*, 10. Dezember 1935.

[1]) Nachtrag zu ZS. f. Phys. **98**, 75, 1935.

## Berichtigung

zu der Arbeit: „Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im Molekularstrahl“[1]).

Von **R. Minkowski** in Pasadena.

In der obengenannten Arbeit ist infolge eines Druckfehlers der von Burger und van Cittert[2]) angegebene Wert der Halbweite der roten Cd-Linie als $2{,}75 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ bei 300° erwähnt worden. Es muß statt dessen heißen $2{,}75 \cdot 10^{-2}\,cm^{-1}$ bei 390° C. Dieser von Burger und van Cittert ermittelte Wert ist, wie in der Arbeit erwähnt, wesentlich, nämlich um rund 30% kleiner, als nach unseren Messungen zu erwarten ist, aber nicht etwa der Größenordnung nach falsch, wie es infolge des oben korrigierten Druckfehlers den Anschein haben könnte.

[1]) R. Minkowski u. H. Bruck, ZS. f. Phys. **95**, 284, 1935; besonders S. 292. — [2]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ebenda **44**, 58, 1927.

## Berichtigung

zu der Arbeit: „Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in NaCl-Kristallen“[1]).

Von **A. Wenderowitsch** und **R. Drisina**.

S. 116, Zeile 2 von unten lies „Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz“ statt „Leitfähigkeit“.

[1]) ZS. f. Phys. **98**, 108—117, 1935.

# Autorenregister.


Alexopoulos, Kessar D. Über die Frage der Emission von $\gamma$-Quanten bei der Zertrümmerung des Lithiums durch schnelle Protonen. S. 336.

Andersen, E. Buch. Eine empfindliche Zählrohranordnung. S. 597.

Awender, Hans, Thoma, Alfred und Tombs, David M. Berichtigung zu der Arbeit „Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I." S. 534.

Bär, Werner. Die Funkenspannung der elektrolytischen Ventilwirkung. S. 267.

Basu, K. Vergleich der theoretischen und experimentell gefundenen Verschiebung der Komponente $H\gamma\pi 18$ im Stark-Effekt. S. 576.

Bemerkung der Redaktion. S. 416.

Beutler, H., Deubner, A. und Jünger, H.-O. Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. II. Die Einordnung des Zustandes $D$ ins Termschema des Wasserstoffs, nach Aufnahmen an $H_2$ und $D_2$. S. 181.

Bhattacharya, D. K. s. Prosad, K.

Brüche, E. Das elektronenoptische Strukturbild und seine Aussagen über die Emissionsverhältnisse bei Barium-Nickel-Kathoden. S. 77.

Budó, A. Die Rotationskonstanten $B$, $D$ und $Y$ der $^3\Pi$-Terme von TiO, $C_2$, CO, PH, AlH, NH. S. 437.

Castelliz, H. Bemerkung zu der Arbeit „Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften". S. 536.

Chatterjee, L. M. s. Prosad, K.

Christ, Karl. Nachweis von Raumladungen und Ionisierungsvorgängen in Öl mittels einer Strömungsanordnung. S. 23.

Deubner, A. s. Beutler, H.

Drisina, R. s. Wenderowitsch, A.

Durau, Felix und Horn, Alfred. Über die Adsorption von Gasen an jungfräulichen Salzoberflächen. S. 198.

Edlén, Bengt. Über die Bogenspektren von Fluor und Kalium. S. 445.

— Zur Analyse von $3d - 4f$ in C II, N III und N II. Interkombinationen in C II und N III. S. 561.

Eichler, Martin. Reißverfestigung an Glasstäben. S. 280.

Engl, J. und Fölmer, J. Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. II. S. 702.

Euler, H. s. Heisenberg, W.

Fock, V. Zur Theorie des Wasserstoffatoms. S. 145.

Focke, A. B. s. Goetz, A.

Fölmer, J. s. Engl, J.

Franz, W. Rayleighsche Streuung harter Strahlung an schweren Atomen. S. 314.

Fucks, W. Zur Theorie der Zündspannungssenkung einer bestrahlten Funkenstrecke. S. 666.

Gerloff, G. und Löwe, E. Eine eisenfreie Spule zur Erzeugung langdauernder starker Magnetfelder. S. 559.

Goetz, A., Stierstadt, O. und Focke, A. B. Kristalline Eigenschaften und magnetische Anisotropien von destilliertem Wismut. S. 118.

Gombás, Paul. Eine statistische Störungstheorie. II. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie mit Austausch. S. 417.

Grönblom, B. O. Über singuläre Magnetpole. S. 283.

Grundström, B. Über das Absorptionsspektrum des Kupferhydrids. S. 128.

Güntherschulze, A. und Hesse, H. J. Weitere Untersuchungen über den Koronarotationseffekt. S. 476.

Gupta, M. M. Sen, Mohanti, H. B. und Sharan, S. Untersuchung der Änderung des Wechselstromwiderstandes von Nickel im longitudinalen Magnetfelde. S. 262.

Heisenberg, W. und Euler, H. Folgerungen aus der Diracschen Theorie des Positrons. S. 714.

Hesse, H. J. s. Güntherschulze, A.

Hiedemann, E. und Hoesch, K. H. Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. III. Zur spannungsoptischen Analyse der elastischen Schwingungen. S. 141.

Hippel, A. v. Elektrolyse, Dendritenwachstum und Durchschlag in den Alkalihalogenidkristallen. S. 580.

Hoesch, K. H. s. Hiedemann, E.

Honda, Kotarô und Nishina, Tamotsu. Über die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung. S. 657.

Horn, Alfred s. Durau, Felix.

Hurgin, J. s. Zelljakoff, N.

Ievin , A. s. Straumanis, M.

Jacyna, Witold. Über die Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes. (JTE.-Inversionspunkte zweiter Ordnung.) S. 775.

Joglekar, M. S. und Thatte, V. N. Raman-Spektren organischer Borate. S. 692.

Jordan, P. Über die Wechselwirkung von Spinorteilchen. S. 709.

— Lichtquant und Neutrino. S. 759.

Jünger, H.-O. s. Beutler, H.

Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über die Hyperfeinstruktur einiger Vanadiummultiplette. S. 624.

Kornetzki, M. Über die Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion und des Weiss schen Faktors von der Temperatur und der Gitterkonstante. S. 289.

Kronjäger, Wilhelm. Dispersion von Luft, Krypton und Xenon im kurzwelligen Ultraviolett. S. 17.

Kurzke, H. Zur Frage der Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt der Metalle. S. 684.

Liempt, J. A. M. van und Vriend, J. A. de. Die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen. II. S. 133.

Löwe, E. s. Gerloff, G.

Lues, Hans. Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs. S. 537.

Mahajan, L. D. Der Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. Teil II. S. 388.

Mahl, H. Elektronenoptische Abbildungen von emittierenden Drähten. (Vorläufige Mitteilung.) S. 321.

Mann, K. E. Suszeptibilitätsmessungen an Sauerstoff und Edelgasen. S. 548.

Mecke, R. s. Timm, B.

Meißner, K. W. Zum Bogenspektrum des Rubidiums. S. 353.

Messkin, W. S. und Somin, R. E. Experimentelle Nachprüfung der Akulovschen Theorie der Koerzitivkraft. S. 610.

Minkowski, R. Berichtigung zu der Arbeit: „Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im Molekularstrahl". S. 791.

Mitra, S. M. Eine Bemerkung über die Raman-Spektren der Sulfate bei verschiedener Konzentration. S. 740.

Mohanti, H. B. s. Gupta, M. M. Sen.

Molthan, W. Zum Problem der Energieabgabe positiver Ionen an Sonden im Plasma von Gasentladungen. S. 227.

Neugebauer, Th. Berechnung der Konstanten des Methanmoleküls. S. 638.

Nishina, Tamotsu s. Kotarô, Honda.

Njegovan, V. Bemerkung über die Eigenschaften des Gasnebels. S. 415.

Orowan, E. Zur Kristallplastizität. V. Vervollständigung der Gleitgeschwindigkeitsformel. S. 382.

Papello, Karl. Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effektes. S. 490.

Petersen, H. Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. III. S. 569.

Prosad, K., Bhattacharya, D. K. und Chatterjee, L. M. Untersuchungen einiger optischer und elektrischer Eigenschaften von Didymglas. S. 324.

Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans.

Recknagel, A. Zusammenhang der Emissionskonstanten von Einkristallen und vielkristallinem Material. S. 355.

Rogowski, W. Über Elektronenanlagerung und Ionenbildung bei Gasen. S. 399.

Rozental, Stefan. Über eine Approximation der Fermischen Verteilungsfunktion. S. 742.

Schenk, D. Elektronenoptische Untersuchungen über die Glühemission von Nickel in Caesiumdampf. S. 753.

Schilling, W. s. Wehnelt, A.

Schmidt, Th. s. Schüler, H.

Schüler, H. und Schmidt, Th. Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}$Hg-Kerns. S. 239.

— Bemerkungen zu den elektrischen Quadrupolmomenten einiger Atomkerne und dem magnetischen Moment des Protons. S. 430.

Schumann, Gerhard. „Optimale" Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe in Kristallphosphoren. S. 252.

— Einfluß von Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben. S. 605.

—, W. O. Über den Einfluß der Anlagerung auf Feldverteilung und Leitfähigkeit. S. 72.

Schwegler, A. Bemerkung zu einem Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. S. 288.

Seeliger, R. und Sommermeyer, K. Zur Theorie der Schlauchentladungen. S. 733.

Seumel, Gerhard. Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen. S. 496.

Sharan, S. s. Gupta, M. M. Sen.

Somin, B. E. s. Messkin, W. S.

Sommermeyer, K. s. Seeliger, R.

Šplait, Lj. Einige Bemerkungen zum Staubeffekt von Mitra. S. 396.

Stefanowsky, A. s. Zelljakoff, N.

Stierstadt, O. s. Goetz, A.

Straumanis, M. und Ievinš, A. Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II. S. 461.

Thatte, V. N. s. Joglekar, M. S.

Thoma, Alfred s. Awender, Hans.

Timm, B. und Mecke, R. Quantitative Absorptionsmessungen an den CH-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasserstoffe. I. Die Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens. S. 363.

Tombs, David M. s. Awender, Hans.

Trumpy, B. Polarisation der Ramanstrahlung und Konstitution der Molekühle. II. S. 672.

Tyrén, Folke. Wellenlängenbestimmungen der *L*-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe. S. 768.

Ungar, Georg. Mathematische Darstellung von photographischen Schwärzungskurven auf Grund der Koagulationstheorie des latenten Bildes und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Bose-Einsteinschen Statistik. S. 517.

Vegard, L. Die Kristallstruktur von festem Sauerstoff. S. 1.

Verleger, H. Das Rotationsschwingungsspektrum der Methylhalogenide im photographischen Ultrarot bei 1,11 μ. S. 342.

Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. van.

Weber, K. H. R. Beiträge zur Analyse des Vorganges der technischen Magnetisierung. I. Teil: Experimente zur Weissschen Theorie der technischen Magnetisierungskurve. S. 155.

Wehnelt, A. und Schilling, W. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Elektronenaustritts aus kalten Metallen. S. 286.

Wenderowitsch, A. und Drisina, R. Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in Na Cl-Kristallen. S. 108. Berichtigung. S. 791.

Wisniewski, Felix Joachim v. Eine Bemerkung zur Theorie des elektromagnetischen Feldes. S. 746.

Zelljakoff, N., Stefanowsky, A. und Hurgin, J. Berechnung der Intensität der Interferenzlinien auf den Röntgenogrammen von Debye. S. 66.

Zirkler, Johannes. Über die Verteilung des Th C'' in Thallium-Salzlösungen. S. 75.

— Isotopentrennung beim Thallium durch Valenzwechsel? S. 790.